



**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE
PRÓ-REITORIA DE PÓS-GRADUAÇÃO E PESQUISA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**

KATHAMANIA VANESSA REZENDE SANTANA

**CONVERSÃO TERMOQUÍMICA DE ESTERCO BOVINO EM
MICRO E MACROESCALA COM VISTAS A OBTENÇÃO DE
BIOCOMBUSTÍVEIS E PRODUTOS DA QUÍMICA FINA**

***THERMOCHEMICAL CONVERSION OF CATTLE MANURE IN
MICRO AND MACROSCALE VIEWING THE OBTENTION OF
BIOFUELS AND FINE CHEMICAL PRODUCTS***





UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE
PRÓ-REITORIA DE PÓS-GRADUAÇÃO E PESQUISA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

KATHAMANIA VANESSA REZENDE SANTANA

**CONVERSÃO TERMOQUÍMICA DE ESTERCO BOVINO EM
MICRO E MACROESCALA COM VISTAS A OBTENÇÃO DE
BIOCOMBUSTÍVEIS E PRODUTOS DA QUÍMICA FINA**

Dissertação de mestrado apresentada
ao Programa de Pós-Graduação em
Química, da Universidade Federal de
Sergipe, para a obtenção do título de
Mestre em Química.

Orientador: Prof. Dr. Alberto Wisniewski Jr

***THERMOCHEMICAL CONVERSION OF CATTLE MANURE IN
MICRO AND MACROSCALE VIEWING THE OBTENTION OF
BIOFUELS AND FINE CHEMICAL PRODUCTS***

*Master dissertation presented to the
Graduate Programm in Chemistry of
the Federal University of Sergipe to
obtain MSc. in Chemistry.*



**FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA BIBLIOTECA CENTRAL
UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE**

S232c Santana, Kathamania Vanessa Rezende
Conversão termoquímica de esterco bovino em micro e
macroescala com vistas a obtenção de biocombustíveis e produtos
da química fina = Thermochemical conversion of cattle manure in
micro and macroscale viewing the obtention of biofuels and fine
chemical products / Kathamania Vanessa Rezende Santana ;
orientador Alberto Wisniewski Junior. – São Cristóvão, 2017.
146 f. : il.

Dissertação (mestrado em Química) – Universidade Federal
de Sergipe, 2017.

1. Química. 2. Biocombustíveis. 3. Esterco. 4.
Sustentabilidade. I. Wisniewski Junior, Alberto, orient. II. Título.

CDU 54:662.756.3



SERVIÇO PÚBLICO FEDERAL
MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
UNIVERSIDADE FEDERAL DE
SERGIPE

Programa de Pós-graduação em
Química - PPGQ



FOLHA DE APROVAÇÃO

Membros da Comissão Julgadora da Dissertação
de Mestrado de Kathamania Vanessa Rezende
Santana apresentada ao Programa de Pós-
Graduação em Química da Universidade Federal de
Sergipe em 16/02/2017.

Prof. Dr. Alberto Wisniewski Jr.
Departamento de Química - UFS

Prof.ª Dr.ª Lisiane dos Santos Freitas
Departamento de Química – UFS

Dr. José Dilcio Rocha (EMBRAPA)

RESUMO

O aumento da necessidade energética e de produtos derivados do petróleo, bem como a necessidade de mitigação das emissões de gases de efeito estufa (GEE), têm proporcionado um crescimento em pesquisas sobre a utilização da biomassa lignocelulósica residual como fonte renovável para a obtenção de biocombustíveis e produtos químicos de maior valor agregado. Diante destas problemáticas, o esterco bovino foi escolhido como fonte de biomassa para este estudo devido a sua alta disponibilidade, além de ser um resíduo que quando não tratado adequadamente pode se tornar um grande poluente ambiental. Desta forma, este trabalho propõe produzir e caracterizar o bio-óleo e o biocarvão obtidos a partir da biomassa de esterco bovino através dos processos de pirólise em micro e macroescala. O trabalho foi dividido em duas partes: caracterização da biomassa e caracterização dos produtos das pirólises. A biomassa de esterco bovino apresentou 9,65% de umidade, 38,86% de cinzas e 51,49% de matéria orgânica; alto teor de oxigênio (34,19%) e carbono (21,66%); baixo teor de lignina (6,09%) em comparação com a hemicelulose (18,24%) e a celulose (14,24%). A curva termogravimétrica exibiu quatro estágios de perda de massa entre 25-900 °C e um teor de massa residual de 39,58%; a análise do infravermelho apresentou bandas características de álcoois, fenóis, ácidos carboxílicos, compostos nitrogenados e grupos alifáticos. Com relação à caracterização do bio-óleo, apresentou-se como líquido altamente oxigenado com predominância de compostos pertencentes às classes de fenóis, álcoois e ácidos carboxílicos em micro e macroescala. Devido ao alto valor do poder calorífico dos bio-óleos (21,35–27,10 MJ kg⁻¹) pode-se cogitar a possibilidade de seu uso como biocombustível. Quanto ao biocarvão, mostrou rendimento que variou de 62,5% a 39,1%; o aumento da temperatura de pirólise aumentou o teor de cinzas e concomitantemente os valores de pH, bem como reduções em razões H/C, indicando um aumento do grau de aromaticidade do biocarvão formado a 600 °C, fato também evidenciado pela análise de infravermelho.

Palavras-chave: Esterco bovino, pirólise, bio-óleo, biocarvão, sustentabilidade.

ABSTRACT

The energy sources and oil derivatives necessities have increased over the last years as well the mitigation of greenhouse gases (GHGs) emissions. These concepts provided an increase on the use of residual lignocellulosic biomass as a renewable source for the production of biofuels and chemical products. In this study, the cattle manure was chosen as a biomass source considering their high availability, as well as could be a major environmental pollutant residue when not treated properly. Thus, we propose to produce and characterize the bio-oil and biochar through of micro and macroscale pyrolysis. The work was divided into two parts: biomass characterization and characterization of the pyrolysis products. The cattle manure biomass presented 9.65% moisture after drying over ambient temperature, 38.86% ash, 48.29% volatile matter and 3.20% fixed carbon; high oxygen content (34.19%) and carbon (21.66%) by elemental analysis; and low lignin content (6.09%) in comparison with the hemicellulose (18.24%) and cellulose (14.24%). The thermogravimetric curve showed four mass loss stage between 25-900 °C and a residual mass content of 39.58%; infrared analysis showed characteristic bands of alcohols, phenols, carboxylic acids, nitrogenous compounds and aliphatic groups. Concerning of bio-oils characterization, presented as highly oxygenated liquid with predominant compounds from the alcohols, phenols and carboxylic acid in micro and macroscale. Due to the high calorific value of bio-oils (21.35–27.10 MJ kg⁻¹), can be used as biofuel. Biochars showed yields between 62.5% and 39.1%, the increase on pyrolysis temperature has provided an increase in ash and pH values, as also decreasing in proportion H/C, indicating increase on aromaticity of biochar the 600 °C, also evidenced by the infrared analysis.

Keywords: Cattle manure, pyrolysis, bio-oil, biochar, sustainability.

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	1
1.1	Biocombustíveis.....	2
1.2	Biomassa	5
1.2.1	Biomassa Lignocelulósica	8
1.2.1.1	Esterco Bovino	11
1.3	Processos de Conversão da Biomassa	14
1.3.1	Pirólise	15
1.3.1.1	Bio-óleo	17
1.3.1.2	Biogás	20
1.3.1.3	Biocarvão	21
2	OBJETIVOS	23
2.1	Objetivo Geral.....	23
2.2	Objetivos Específicos	23
3	MATERIAIS E MÉTODOS.....	24
3.1	Fonte de Biomassa	24
3.2	Caracterização da Biomassa.....	24
3.2.1	Análise Imediata	24
3.2.1.1	Teor de Umidade	24
3.2.1.2	Teor de Cinzas	25
3.2.1.3	Teor de Matéria Orgânica	25
3.2.2	Densidade Aparente.....	25
3.2.3	Análise Elementar	26
3.2.4	Composição Lignocelulósica.....	27

3.2.5	Análise Termogravimétrica (TG/DTG)	27
3.2.6	Espectroscopia na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR).....	27
3.2.7	Espectrometria de Fluorescência de Raios X por Energia Dispersiva (EDX)	28
3.3	Unidades de pirólise	28
3.3.1	Micropirólise	28
3.3.2	Pirólise em macroescala	29
3.3.2.1	Processo de extração líquido-líquido.....	32
3.3.3	Estudo do efeito da temperatura	33
3.3.4	Cálculo dos rendimentos.....	33
3.4	Caracterização dos produtos das pirólises	34
3.4.1	Caracterização do bio-óleo.....	34
3.4.1.1	Análise Elementar (CHN)	34
3.4.1.2	Análise Termogravimétrica (TG)	35
3.4.1.3	Espectroscopia na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR).....	35
3.4.1.4	Análise do bio-óleo por Cromatografia Gasosa / Espectrômetro de Massas (GC/MS).....	35
3.4.2	Caracterização do biocarvão.....	37
3.4.2.1	Análise Imediata	37
3.4.2.1.1	Teor de Umidade	37
3.4.2.1.2	Teor de Voláteis.....	37
3.4.2.1.3	Teor de Cinzas	38
3.4.2.1.4	Teor de Carbono Fixo	38
3.4.2.2	Densidade Aparente.....	38

3.4.2.3	Medidas de pH	39
3.4.2.4	Análise Elementar	39
3.4.2.5	Espectroscopia na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR).....	39
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	40
4.1	Caracterização da Biomassa.....	40
4.1.1	Análise Imediata	40
4.1.2	Densidade	41
4.1.3	Análise Elementar	42
4.1.4	Composição Lignocelulósica.....	43
4.1.5	Análise Termogravimétrica (TG/DTG)	44
4.1.6	Espectroscopia na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR).....	47
4.1.7	Espectrometria de Fluorescência de Raios X por Energia Dispersiva (EDX)	49
4.2	Pirólise	51
4.3	Caracterização dos produtos da pirólise	54
4.3.1	Caracterização do bio-óleo.....	54
4.3.1.1	Análise Elementar (CHN)	54
4.3.1.2	Análise Termogravimétrica (TG)	56
4.3.1.3	Espectroscopia na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR).....	57
4.3.1.4	Análise do bio-óleo por Cromatografia Gasosa / Espectrômetro de Massas (GC/MS).....	58
4.3.1.4.1	Micropirólise	59
4.3.1.4.2	Pirólise em macroescala.....	69

4.3.1.4.3	Comparação entre as unidades de pirólise.....	78
4.3.2	Caracterização do biocarvão.....	81
4.3.2.1	Análise Imediata	81
4.3.2.2	Densidade Aparente	82
4.3.2.3	Medidas de pH	83
4.3.2.4	Análise Elementar	84
4.3.2.5	Espectroscopia na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR).....	86
5	CONCLUSÕES	89
6	PERSPECTIVAS DO TRABALHO.....	91
7	REFERÊNCIAS	92
8	ANEXOS.....	106
9	APÊNDICES.....	110

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus pela minha existência, pela força e perseverança concedida, principalmente nas horas mais difíceis.

Aos meus pais, Alvannilson e Aparecida, não pela contribuição direta a este trabalho, mas por todo amor e incentivo que me deram desde sempre.

Ao meu esposo, Luciano, pelo apoio, carinho e atenção e sobretudo pela compreensão nos momentos de ausência.

Ao meu orientador, Prof. Dr. Alberto Wisniewski Jr, pelo estímulo, confiança e ensinamentos, os quais foram fundamentais para a construção deste trabalho.

Aos professores participantes da banca examinadora Prof. Dr. José Dilcio Rocha e Prof^a. Dr^a. Lisiane dos Santos Freitas por aceitarem o convite e pelas valiosas contribuições.

A todos que fazem parte do Grupo de Pesquisa em Petróleo e Energia da Biomassa (PEB), pelo acolhimento e ajuda a cada solicitação, em especial a Fernanda Apolônio pelo auxílio no desenvolvimento deste trabalho.

A todos meus amigos que me apoiaram e que entenderam minha ausência em momentos importantes.

Ao corpo docente do Programa de Pós-Graduação em Química pela contribuição à minha formação.

A CNPq pelo apoio financeiro ao projeto.

A Universidade Federal de Sergipe (UFS) e seus funcionários.

E a todos, que contribuíram direta ou indiretamente, para o desenvolvimento deste trabalho.

Muito obrigada!

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

GEE	Gases de efeito estufa
PNMC	Política Nacional sobre Mudança do Clima
BEN	Balanço Energético Nacional
OIE	Oferta de Energia Interna
OCDE	Organização para a Cooperação e o Desenvolvimento Econômico
USDA	Departamento de Agricultura dos Estados Unidos (<i>United States Department of Agriculture</i>)
TG	Análise Termogravimétrica (<i>Thermogravimetric Analysis</i>)
DTG	Análise Termogravimétrica Diferencial (<i>Differential Thermogravimetric Analysis</i>)
FTIR	Espectroscopia na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier (<i>Fourier Transform Infrared Spectroscopy</i>)
EDX	Espectrometria de Fluorescência de Raios X por Energia Dispersiva (<i>Energy Dispersive X-ray Fluorescence Spectroscopy</i>)
LCP	Laboratório de Análise de Compostos Orgânicos e Poluentes
PEB	Grupo de Pesquisa em Petróleo e Energia da Biomassa
pH	Potencial hidrogeniônico
DCM	Diclorometano
THF	Tetrahidrofurano
BSTFA	N,O-bis(trimetilsilil)trifluoroacetamida
GC/MS	Cromatografia Gasosa / Espectrometria de Massas (<i>Gas Chromatography / Mass Spectrometry</i>)
H/C	Razão atômica molar entre H e C
O/C	Razão atômica molar entre O e C
PCS	Poder Calorífico Superior
TICC	Cromatograma da Corrente Total de Íons (<i>Total Current Ion Chromatogram</i>)

1 INTRODUÇÃO

Combustíveis fósseis como o petróleo, gás natural e carvão representam as principais fontes de energia do mundo. No entanto, preocupações com a disponibilidade energética e com o meio ambiente têm estimulado diversos países a buscar alternativas para tais combustíveis [1-2].

Sabe-se que as reservas dos combustíveis convencionais tornaram-se limitadas, onde o uso da energia mundial tem vindo a aumentar mais rapidamente do que a sua geração [3]. Adicionalmente, danos ambientais que são causados pelas emissões de gases de efeito estufa (GEE) devido à queima destes combustíveis têm levado todo o mundo a tentar reduzir tais emissões. O Brasil, por exemplo, por meio da Lei Nº 12.187/2009, instituiu a Política Nacional sobre a Mudança do Clima (PNMC), a qual adota o compromisso nacional voluntário de ações de mitigação de emissões de GEE almejando reduzir entre 36,1% e 38,9% de suas emissões projetadas até 2020.

Neste sentido, há um interesse crescente no uso da biomassa em várias aplicações; entre outras razões estão a necessidade de redução de GEE e a busca por fontes alternativas para a geração de energia e como matéria-prima para diversos produtos. Esse interesse foi impulsionado pelas vantagens ecológicas de combustíveis de biomassa, os quais são considerados essencialmente neutros em CO₂ e possuem um teor de enxofre muito baixo em comparação com muitos combustíveis fósseis [4].

Resíduos de animais são uma fonte de biomassa de grande potencial para a obtenção de energia. Eles podem ser vistos como um recurso energético renovável subutilizado [5]. No Brasil, o esterco bovino pode ser considerado uma fonte promissora de biomassa, já que lidera o ranking de maior exportador de carne bovina e deteve o segundo maior rebanho de bovinos do mundo em 2016 (219,180 milhões de cabeças de gado) [6].

Santos e Nogueira [7] realizaram uma pesquisa bibliográfica referente à quantificação e composição química do esterco bovino. A produção diária calculada foi de 21 kg de esterco, considerando o peso médio de 300 kg de peso

vivo dos animais; sendo assim, em 2016, a produção anual de esterco bovino foi de 1,68 bilhões de toneladas.

Visto que, os resíduos provenientes da atividade agropecuária provocam impactos ambientais devido ao seu alto potencial poluente, a opção pela geração de energia a partir de dejetos de animais é a mais adequada para esta situação [1]. Sendo assim, o esterco bovino foi escolhido como fonte de biomassa para este estudo devido a sua alta disponibilidade, além de ser um resíduo que se não tratado adequadamente pode se tornar um grande poluente ambiental.

Neste trabalho, foi avaliado o emprego da pirólise do esterco bovino como um meio alternativo para tratamento deste resíduo, vislumbrando a produção de produtos com maior valor comercial e energético agregado, além de propor uma alternativa para a sustentabilidade das práticas agrícolas. Vale ressaltar que não existem trabalhos na literatura que tratem da pirólise do esterco bovino “*in natura*” em reator de fluxo contínuo. Sendo assim, este estudo possui relevante importância, pois trata da decomposição térmica de resíduo presente em grande quantidade no território nacional, e pouco explorado para os fins que já foram previamente descritos.

1.1 Biocombustíveis

Biocombustível é todo combustível produzido por matéria-prima renovável, de origem animal ou vegetal. Faz referência a combustíveis sólidos, líquidos e gasosos produzidos a partir de biomassa [8-10]. Tem um balanço neutro de carbono [8], sendo desta forma, necessário para a sustentabilidade ambiental.

As principais razões para o interesse pelos biocombustíveis são: diminuir a dependência externa do petróleo, por razões de segurança de suprimentos ou impacto na balança de pagamentos; minimizar os efeitos com poluição ambiental e controlar a concentração de gases de efeito estufa na atmosfera [11].

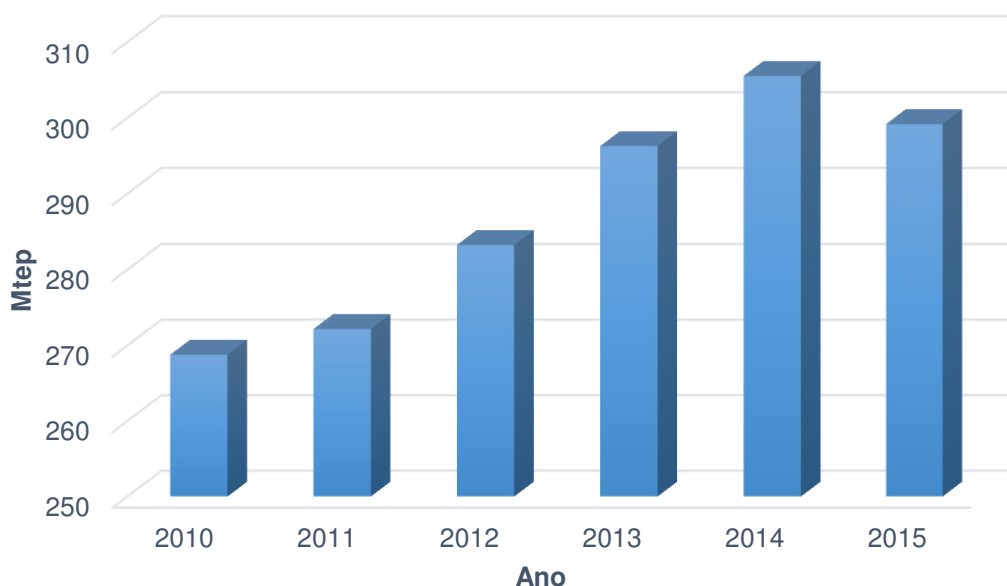
Os combustíveis fósseis fornecem cerca de dois terços da energia elétrica e praticamente todos os combustíveis de transporte da nação. Muito provavelmente

a dependência dos países em relação a estes combustíveis, para atender uma economia em expansão, vai aumentar. Desta forma, é necessário o desenvolvimento agressivo de novas fontes de energia renováveis [5].

As principais vantagens da utilização de fontes renováveis para a produção de biocombustíveis são a utilização dos recursos biológicos naturais (que estão geograficamente mais uniformemente distribuídos do que os combustíveis fósseis) e a geração de baixas emissões líquidas de GEE, reduzindo assim os impactos ambientais. Desta forma, os biocombustíveis são uma fonte energética ambientalmente mais amigável [10].

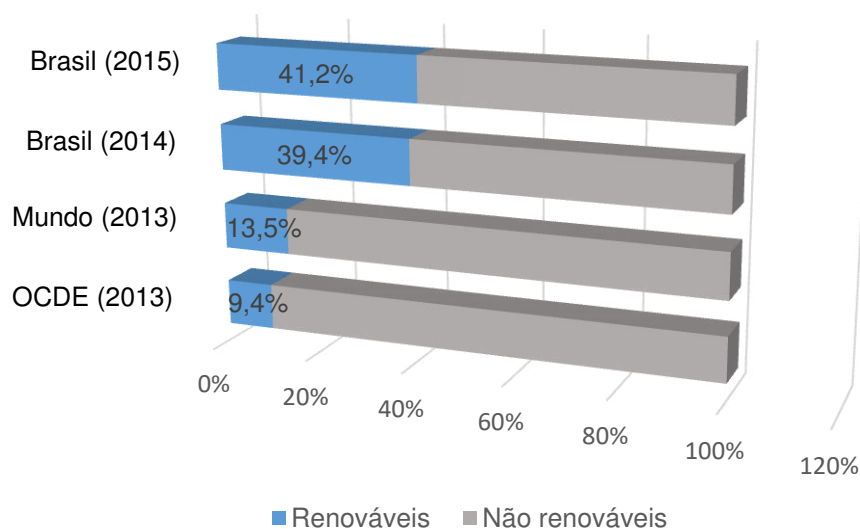
De acordo com os dados do Balaço Energético Nacional (BEN) [12], conforme mostra a Figura 1, a oferta interna de energia brasileira (OIE) aumentou nos últimos anos; no entanto, em 2015, houve uma redução de 2,1% em relação ao ano anterior. Tal queda foi influenciada tanto pela retração da oferta interna de petróleo e derivados, devido ao superávit nos fluxos de exportação e importação, como também pelo enfraquecimento da atividade econômica.

Figura 1 – Oferta de energia interna brasileira. **Fonte:** BEN (2016) [12].



Em 2015, a participação na matriz energética brasileira manteve-se entre as mais elevadas do mundo (Figura 2), com um pequeno crescimento devido à queda da oferta interna de petróleo e derivados (7,2%), na qual mais de 41% de toda a energia consumida no país provém de fontes renováveis, ao passo que a média de participação dessas fontes na matriz energética do mundo não chega a 14%. Entre os países que compõem a OCDE - Organização para a Cooperação e o Desenvolvimento Econômico, a participação de renováveis é de 9,4%.

Figura 2 - Participação de renováveis na matriz energética. **Fonte:** BEN (2016) [12].



Os biocombustíveis são classificados em primários e secundários. Os primários são a biomassa natural utilizada na forma não processada, principalmente para aquecimento, cozinhar ou a produção de eletricidade, como a lenha. Os secundários são produzidos, pela transformação de biomassa, sob a forma de sólidos (por exemplo, carvão), líquidos (por exemplo, etanol, biodiesel e bio-óleo), ou gases (por exemplo, biogás, gás de síntese e hidrogênio). Os biocombustíveis secundários são ainda divididos de acordo com a matéria-prima usada para sua produção em primeira, segunda e terceira geração [10].

Biocombustíveis de primeira geração são produzidos a partir de matérias-primas de origem alimentícia; como por exemplo, o etanol obtido da fermentação de açúcares e o biodiesel de óleos e gorduras [8].

Os biocombustíveis de segunda geração utilizam a biomassa lignocelulósica como matéria-prima [8,10]. Estes biocombustíveis aparentam ser mais promissores, tanto em termos de minimizar potenciais conflitos entre produção alimentícia e energética quanto em termos de maximizar os benefícios ambientais, inclusive a redução de gases de efeito estufa [13].

Biocombustíveis de terceira geração são derivados de microalgas [10], as quais tem sido apontadas como uma matéria-prima que garante a competitividade dos biocombustíveis em substituição aos fósseis, já que possui alto rendimento em lipídeos. Entretanto, devido aos altos custos operacionais, biocombustíveis de algas permanecem em intensa controvérsia sobre a sua real viabilidade econômica [8].

Atualmente praticamente toda a produção mundial de biocombustíveis se baseia nas chamadas tecnologias de primeira geração, o que significa produção de etanol a partir de açúcares ou amidos, e biodiesel de óleos vegetais ou gordura animal [11]. No entanto, preocupações geopolíticas em torno dos biocombustíveis de primeira geração com relação ao paradigma alimento *versus* combustível, estão promovendo a produção de biocombustíveis de segunda geração [9].

1.2 Biomassa

Ao longo da história, a sociedade foi dependente da biomassa para satisfazer as necessidades energéticas [14], a qual era, praticamente, a única forma de energia usada pelo homem, além da força dos ventos (para navegação), animais domesticados (na agricultura) e pequenas quantidades de carvão para aquecimento residencial [13].

Com a chegada do petróleo, uma fonte de combustível líquida, que ajudou a industrializar o mundo e melhorar padrões de vida [13], a indústria petroquímica

expandiu-se enormemente, tornando-se a fonte de borrachas e de plásticos que vêm substituindo metais, cerâmicas e outros materiais, em grande escala [16]. Por outro lado, os produtos químicos obtidos a partir da biomassa sofreram uma competição econômica com os produtos de menor custo sintetizados a partir do petróleo [15].

Daí para frente petróleo se tornou predominante. Há duas explicações para isso: líquidos como petróleo são mais fáceis de transportar e dão origem a novas formas de utilização de combustíveis, como em motores de combustão interna; e o uso da biomassa na forma primitiva como era usada causava desmatamento e degradação do solo, sendo desta forma, desaconselhável [13].

Contudo, este cenário está em transformação. O crescimento populacional e a evolução dos processos industriais aliado ao crescimento econômico dos países acarretaram um consumo descontrolado dos combustíveis fósseis; desta forma, estes recursos são fortemente explorados para suprir as necessidades energéticas. Esta é uma situação que merece mudanças não somente pelo aumento da demanda por petróleo em economias emergentes como também pelos efeitos negativos ao meio ambiente que resultam do seu uso, sendo assim, é imperativo desenvolver processos econômicos e eficientes em termos energéticos para a produção sustentável de combustíveis e produtos químicos [14].

Nesse contexto a biomassa como fonte renovável e ambientalmente sustentável tem se tornado uma necessidade crescente. Em contraste com outras formas de energia não-renováveis, a energia da biomassa pode ser produzida e consumida sem nenhuma contribuição de dióxido de carbono para a atmosfera. É um exemplo de um sistema de ciclo fechado, no qual o dióxido de carbono, resultante da queima usando a biomassa como combustível, será absorvido para um novo crescimento de plantas, com a mesma taxa que foi liberado [17]. Portanto, biomassa ajuda a reciclagem de CO₂ atmosférico e não contribui para o efeito estufa [2].

O dióxido de carbono adicionado na atmosfera resultante da queima de combustíveis fósseis é reconhecido como um problema ambiental grave, além

disso, é o contribuinte predominante para o aumento da concentração de gases de efeito estufa. A queima de combustíveis fósseis é responsável por dois terços das emissões antropogênicas de CO₂ globais [18].

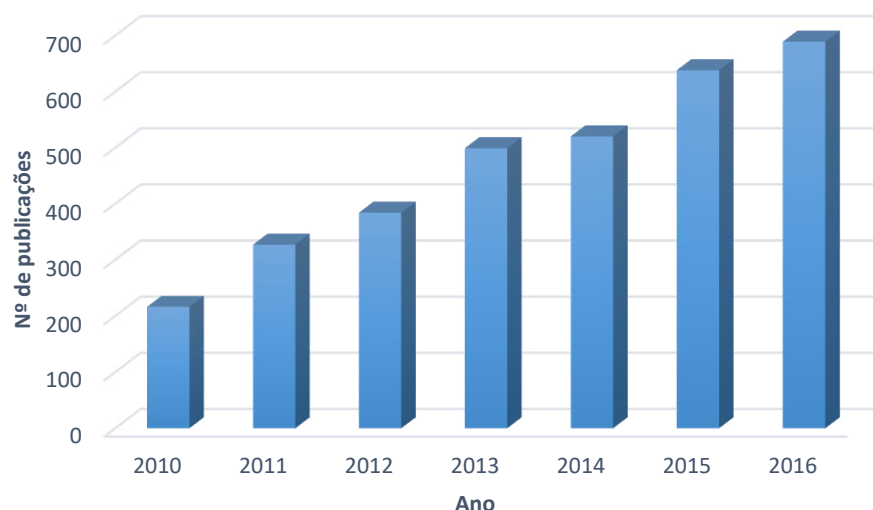
Desta forma, a substituição de combustíveis fósseis por produtos da biomassa resultará em uma redução líquida das emissões de gases de efeito estufa (GEE). Os grandes produtores de energia nos países industrializados estão olhando para a biomassa como um meio de cumprir as metas de redução desses gases [17].

A biomassa pode ser definida como qualquer material, seja de origem vegetal ou animal [19] que consiste principalmente de carbono, hidrogênio, oxigênio e nitrogênio, sendo possível também estar presente o enxofre e espécies inorgânicas em menores proporções [20].

Fontes de biomassa que podem ser utilizadas para a produção de energia incluem uma vasta gama de materiais, dentre eles: madeira, culturas lenhosas de curta rotação, resíduos e subprodutos agrícolas, espécies herbáceas de curta rotação, restos de madeira, resíduos industriais, resíduos sólidos urbanos, serragem, grama, resíduos do processamento de alimentos, resíduos de animais, resíduos de plantas aquáticas e algas [1,19,21-22].

Ultimamente o interesse na conversão de biomassa em produtos químicos vem aumentando acentuadamente dentro das empresas e instituições de ensino. Fabricantes de produtos químicos tem-se interessado em matérias-primas renováveis para a produção em massa de produtos químicos especializados. A comunidade acadêmica subsidiada por programas nacionais e multinacionais seguiram o impulso, de tal forma que o número de artigos de revistas dedicadas à conversão da biomassa para produtos químicos aumentou drasticamente durante os últimos anos [15]. A Figura 3 mostra a ascendência do número de publicações do ano de 2010 até o presente momento pelo ScienceDirect quando se utiliza o termo "*conversion of biomass*".

Figura 3 - Publicações de artigos sobre conversão da biomassa. **Fonte:** ScienceDirect (2016) [23].



A biomassa é considerada uma das principais fontes renováveis de energia do futuro, devido ao seu grande potencial, a viabilidade econômica e social e vários benefícios ambientais [21]. Desta forma, apesar de existir disponível uma série de outras opções renováveis de eletricidade sustentável e produção de calor, tais como a energia solar, eólica e hidrelétrica, a biomassa vegetal é a única fonte renovável atual de carbono que pode ser usado diretamente para produzir combustíveis líquidos e produtos químicos [14].

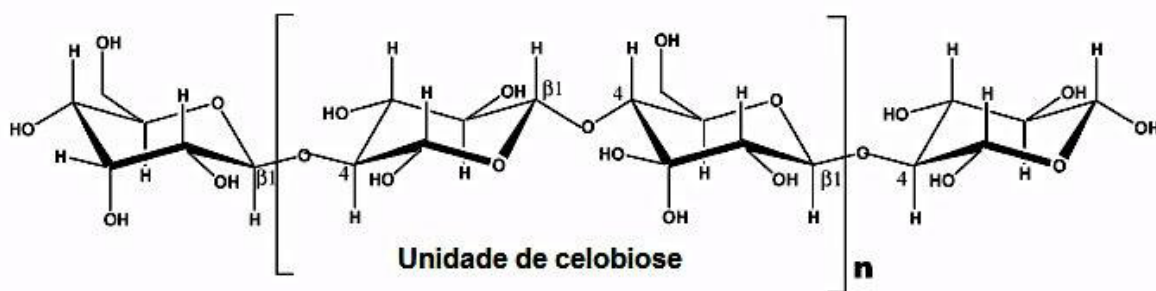
1.2.1 Biomassa Lignocelulósica

Lignocelulose é a forma mais barata e mais abundante de biomassa [14]. Ela possui enorme potencialidade para a produção de combustíveis e produtos químicos. Estes materiais estão disponíveis em todo o mundo e não competem com a oferta de alimentos [24].

A biomassa lignocelulósica é uma mistura complexa de polímeros naturais de carboidratos conhecidos como celulose, hemicelulose e lignina, além de pequenas quantidades de outras substâncias, como extrativos e cinzas [25].

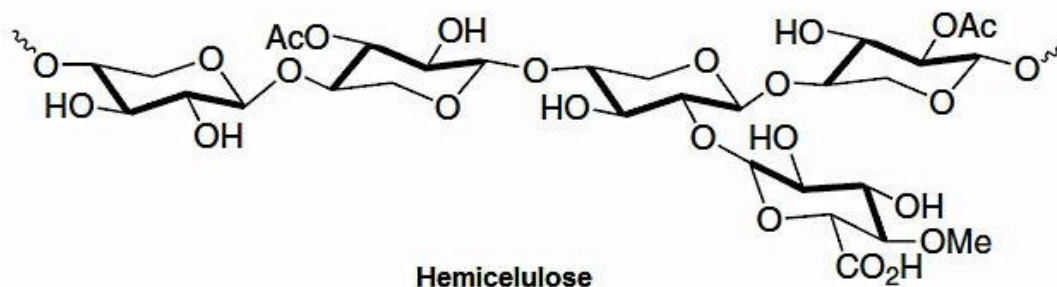
A celulose (Figura 4) é o principal componente estrutural presente na biomassa lignocelulósica, que representa cerca de 40-50% da biomassa, em massa [1]. É um polímero linear de alta massa molecular (10^6 ou mais) de β -(1 \rightarrow 4)-D-glicopirranose polimerizadas por longas cadeias de celulose que contêm 5.000-10.000 unidades de glicose. A unidade de repetição básica do polímero de celulose é composta por duas unidades de anidroglicose, chamada unidade de celobiose [18].

Figura 4 - Estrutura química da celulose. **Fonte:** Mohan *et al.* [18].



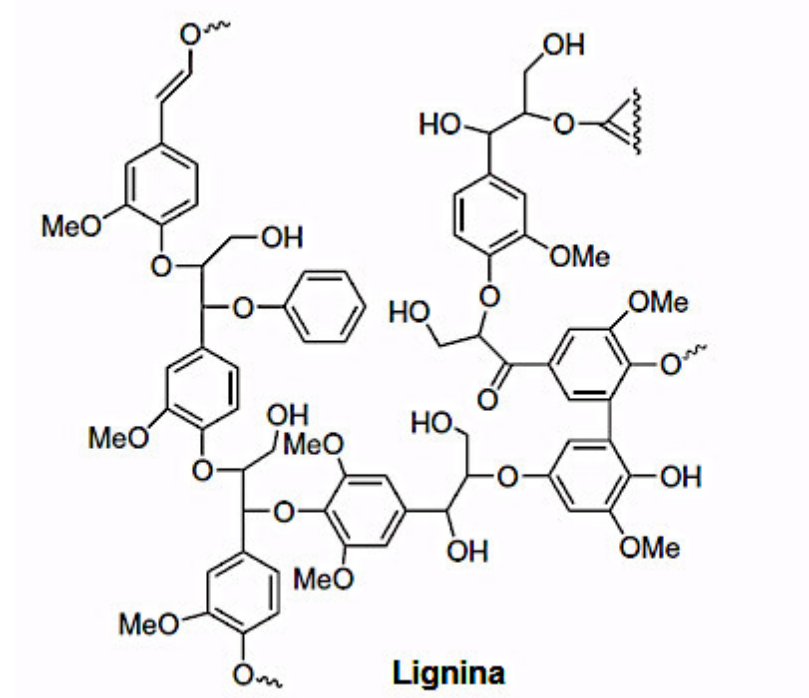
A hemicelulose (Figura 5) compreende 20-40% do material em massa [1], representando o segundo maior componente lignocelulósico. As hemiceluloses são polissacarídeos ramificados com baixo grau de polimerização contendo uma mistura de polímeros de pentoses, como a D-xilose e a L-arabinose e, em menor quantidade as hexoses D-glicose, D-galactose, D-manose e ácidos glucurônicos [26]. É um polímero de cinco diferentes açúcares, em contraste com a celulose que tem apenas glicose em sua estrutura [14].

Figura 5 - Estrutura química da hemicelulose. **Fonte:** Ferreira e Rocha [26].



Cerca de 10-25% em massa da biomassa é tipicamente composto por lignina (Figura 6), que é altamente ramificada, substituída, aromática mononuclear, encontrada nas paredes celulares de biomassa [14]. É um polímero amorfo tridimensional que contém uma estrutura de fenil propano metoxilada que é polimerizado pelos álcoois cumarílico, coniferílico e sinapílico [20].

Figura 6 - Estrutura química da lignina. **Fonte:** Ferreira e Rocha [26].



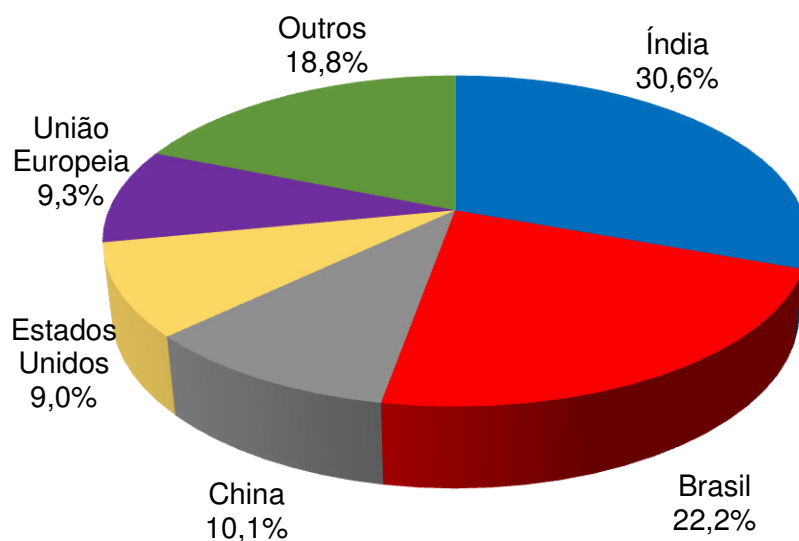
Os extrativos são os componentes não estruturais da biomassa lignocelulósica, incluindo gorduras, fenóis, ácidos resínicos e ceras. A biomassa lignocelulósica também contém elementos inorgânicos, tais como o cálcio, potássio, sódio, magnésio, ferro, manganês, entre outros [27], que aparecem na forma de cinzas após a pirólise.

1.2.1.1 Esterco Bovino

O esterco bovino pode ser considerado uma fonte promissora de biomassa. Esse resíduo representa uma importante matéria-prima, em termos de quantidade, e o Brasil é um dos países que possui maior possibilidade para o seu aproveitamento [28].

Nos últimos anos, o Brasil alcançou excelentes índices de produção e exportação de carne bovina. De acordo com o Departamento de Agricultura dos Estados Unidos – USDA [6], o Brasil deteve o segundo maior rebanho de bovinos do mundo em 2016, atrás somente da Índia (Figura 7). Sabendo que a Índia não se utiliza de seu gado bovino para fins comerciais, tendo em vista questões religiosas, o rebanho bovino brasileiro é considerado o maior rebanho comercial do mundo. Além disso, o Brasil se tornou o maior exportador mundial de carne bovina [29].

Figura 7 - Distribuição do rebanho de bovinos em 2016. **Fonte:** USDA [6].



Diante deste fato, os sistemas intensivos de criação de bovinos, que utilizam o confinamento de animais têm aumentado muito no Brasil [30]. O objetivo desses sistemas é o aumento da produtividade, ou seja, produzir mais em menor

tempo e espaço. A criação dos animais consiste em uma dieta baseada pela alta ingestão de alimentos em espaços restritos, o que acaba produzindo uma alta concentração de esterco por área ocupada. Este é o grande problema com a referida atividade, o que acaba tornando um poluente perigoso dos ecossistemas terrestres e aquáticos [31].

As práticas tradicionais para a destinação desses resíduos é a sua aplicação em solos agrícolas como fertilizantes, uma vez que contribui para o aumento da matéria orgânica no solo, bem como o fornecimento de nutrientes para as culturas [24,31,32]. No entanto, o aumento no tamanho do rebanho, em conjunto com a utilização de baias e a concentração da atividade em determinadas áreas, converteu o recurso em um produto residual [33].

O resíduo bovino é constituído por material orgânico que é formado por uma mistura de alimentação não digerida, de metabolitos de alimentação digerida e o material de cama utilizado nas explorações [34]. Desta forma, sua composição depende de muitos fatores, tais como a ração alimentar, a idade dos animais e tempo de armazenamento [24] e pode variar de um animal para outro, ainda dentro de uma mesma espécie. Estas condições irão afetar as características dos resíduos animais [34].

Embora a adição de matéria orgânica aos solos seja considerada geralmente benéfica, é necessário considerar os possíveis efeitos a longo prazo que venham a ocorrer após o uso intensivo da aplicação do esterco como fertilizante por vários anos consecutivos, uma vez que a proporção de nutrientes fornecidos pela adubação com esterco é diferente da quantidade de nutrientes requeridas pelas plantas [35]. Isto poderá resultar em acúmulo de nutrientes no solo.

Evidências do estudo de longo prazo desenvolvido por Edmeades [36] demonstraram que, quando comparado com solos inorganicamente fertilizados, os solos tratados com esterco exibiram uma acumulação excessiva de nutrientes, tais como P, K, Ca e Mg na superfície do solo e nitrato, Ca e Mg no subsolo.

Estudos recentes apontam para uma grande carga poluidora no meio ambiente causada pelo forte efeito da produção pecuária, especialmente a criação

de gado. O despejamento de resíduos de animais resulta em emissões de sulfeto de hidrogênio, amônia, dióxido de carbono, monóxido de carbono, metano e outros gases, os quais são obtidos a partir da fermentação dos dejetos sobre o solo, colaborando, desta forma, para o aquecimento global do planeta [30].

Ainda sobre a pecuária intensiva, há também a preocupação sobre a presença de antibióticos ou outros resíduos farmacêuticos no esterco animal que pode passar ao meio ambiente, em especial pelas águas superficiais após a aplicação destes materiais para a terra [37].

O manejo inadequado e a falta de tratamento dos resíduos da produção animal podem acarretar problemas ambientais graves. Os efluentes provenientes da produção animal já são considerados, em muitos países, como a principal fonte de poluição dos recursos hídricos, superando os índices das indústrias, consideradas, até então, as grandes causadoras da degradação ambiental [30].

A crescente preocupação com os impactos ambientais negativos gerados pela aplicação de esterco de forma indiscriminada no solo tem estimulado a busca de alternativas, no sentido de reduzir o volume destes dejetos, minimizando assim uma das causas do efeito estufa.

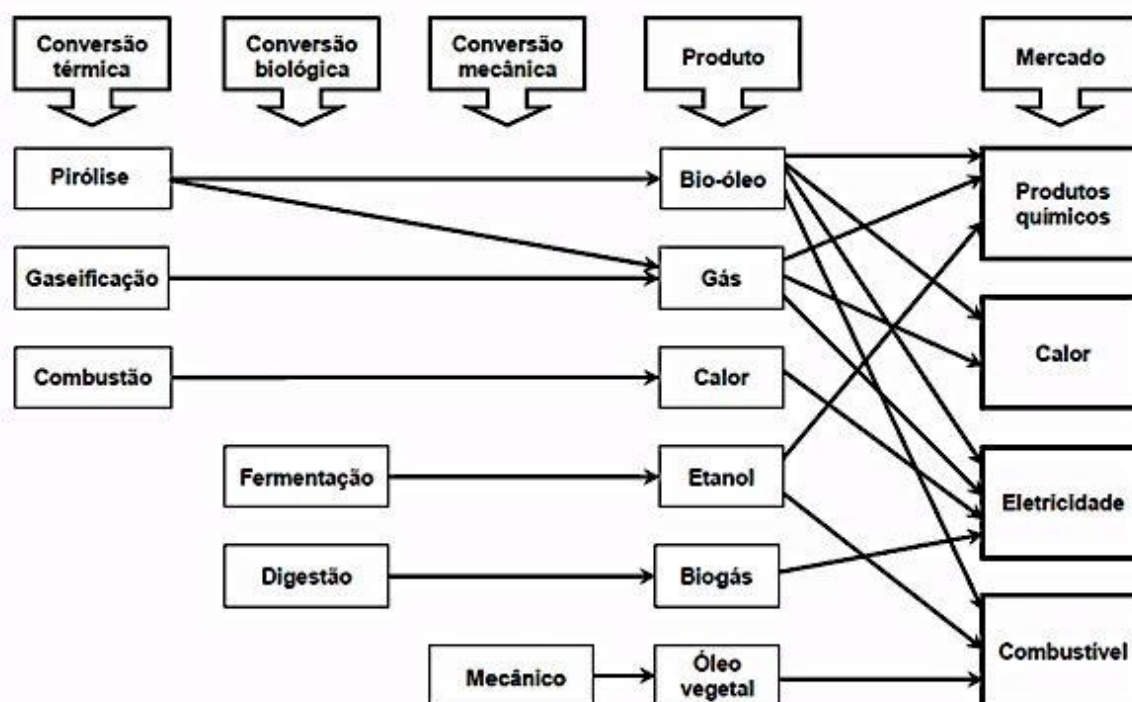
Resíduo de gado é um exemplo de um recurso valioso, uma vez que será sempre produzido, já que existem populações humanas e a carne bovina é uma fonte de proteína para o consumo alimentar. Este fato o torna uma fonte sustentável, visto que, tendencialmente, continuará a aumentar seu uso como matéria-prima para a transformação em bioenergia com tecnologia apropriada [34].

A conversão de resíduos mostra-se promissora, uma vez que há interesse em usar esterco animal como matéria-prima para a produção de combustíveis e produtos químicos. A utilização de esterco irá conduzir à produção de biocombustíveis e concomitantemente evoluir para novos sistemas de gestão de resíduos, criando operações pecuárias respeitadoras do ambiente [24].

1.3 Processos de Conversão da Biomassa

A biomassa pode ser convertida em combustíveis sólidos, líquidos e gasosos que serão usados para fornecer produtos químicos, calor e eletricidade. As principais tecnologias de conversão podem ser classificadas em processos térmicos, biológicos e mecânicos ou físicos. Na Figura 8 são mostrados esses processos de conversão e os prováveis produtos e aplicações.

Figura 8- Processos de conversão da biomassa, produtos e aplicações. **Fonte:** Bridgwater [38].



A via de conversão mecânica da biomassa é aquela que utiliza técnicas de compressão e extração de óleos vegetais de oleaginosas para posterior modificação química [39].

Dentre os processos biológicos podem ser citados a fermentação alcoólica para produzir combustíveis líquidos e digestão anaeróbica, resultando em biogás. A fermentação é um processo empregado tradicionalmente para a produção do

etanol a partir de açúcares, por meio da ação de microrganismos, que geralmente são leveduras [40]. Na digestão anaeróbica ocorre a conversão microbiana de materiais orgânicos em metano e dióxido de carbono na ausência de oxigênio. O produto gasoso contém tipicamente cerca de 60% de metano [38].

Os principais processos térmicos utilizados para converter a biomassa em uma forma de energia mais útil são: pirólise, gaseificação e combustão. A pirólise pode ser utilizada para produzir uma variedade de produtos sob a forma de sólidos, líquidos e gasosos. A gaseificação reflete principalmente sobre a produção de gás combustível e outros produtos gasosos, como o gás de síntese; enquanto a combustão leva a produção de calor e energia elétrica [41].

De um modo geral, as tecnologias termoquímicas têm sido extensivamente utilizadas para a conversão da energia em muitos países devido a sua maior eficiência de conversão com boa capacidade destrutiva de compostos orgânicos e utilizando um tempo mais curto de reação [42]. Dentro dos processos de conversão termoquímica é importante ressaltar que pirólise oferece alternativas muito mais amplas para a conversão de biomassa em produtos químicos úteis do que qualquer um dos outros processos [41]. Além disso é o menos poluente e possui produção reduzida de COx, SOx, NOx em comparação a combustão e a gaseificação [42].

1.3.1 Pirólise

A palavra "pirólise" é uma combinação de duas palavras gregas: (pýr), que significa "fogo", e (lýsis), que significa "fracionamento" ou "quebra". Com base na etimologia, pirólise significa "separação por fogo", ou melhor ainda, "fracionamento por calor" [27].

A pirólise é a decomposição térmica da biomassa, sob atmosfera inerte, de modo a produzir uma mistura gasosa, um líquido de tipo oleoso e um resíduo sólido rico de carbono, em proporções que variam de acordo com as condições de funcionamento [33,40,44], conforme descrito na Tabela 1.

Tabela 1 – Rendimentos dos produtos obtidos por diferentes tipos de pirólise.**Fonte:** Bridgwater [45].

Tipo	Condições	Rendimento (%)		
		Líquido	Sólido	Gás
Rápida	~500 °C, curto tempo de residência de vapor quente ~1s	75	12	13
Intermediária	~500 °C, tempo de residência de vapor quente ~ 10 - 30s	50	20	30
Carbonização (Lenta)	~500 °C, longo tempo de residência de vapor → dias	30	35	35
Gaseificação	~ 750 - 900 °C	5	10	85
Torrefação (Lenta)	~290 °C, tempo de residência ~10 - 60min	0	80	20

O produto sólido obtido do processo é conhecido como biocarvão ou carvão vegetal. A fração volátil do processo é parcialmente condensado para uma fração líquida chamado alcatrão ou bio-óleo e uma mistura de gases não condensáveis (biogás). O bio-óleo é armazenado e, posteriormente, utilizado para a produção de energia e produtos de maior valor agregado. Os gases podem ser utilizados como fontes de energia para sustentar o processo de pirólise [41].

Existem estratégias para determinar se a conversão térmica da biomassa irá favorecer a produção de biocarvão, bio-óleo ou biogás. Os três produtos são sempre formados, mas a proporção de cada um varia de acordo com a alteração dos seguintes parâmetros: temperatura, tempo de residência e taxa de aquecimento [45].

Se o objetivo é favorecer a produção de líquidos, temperaturas moderadas, tempos de residência de vapores curtos e taxa de aquecimento rápido são necessários. Longos tempos de residência de vapor, temperaturas mais baixas e baixa taxa de aquecimento aumentam a conversão da biomassa em carvão vegetal. Para maximizar o rendimento de produtos gasosos, altas temperaturas,

baixa velocidade de aquecimento e tempos de residência mais longos são escolhidos [14,17,38].

Atualmente o maior interesse em relação a pirólise está direcionado para a obtenção de produtos líquidos, devido à facilidade de armazenamento e transporte bem como a elevada densidade energética e potencial fonte para competir com e, eventualmente, substituir recursos de combustíveis fósseis não renováveis [4,17,25].

De acordo com Bridgwater [45], o reator é considerado o coração de um processo de pirólise, apesar de representar apenas cerca de 10 a 15% do custo do capital total de um sistema integrado. A operação de um reator com um tempo de retenção mais curto é favorável, porque a taxa de produção será mais elevada, e a perda de calor por unidade de massa de óleo produzida pode ser significativamente mais baixa, tornando o processo mais eficiente em termos energéticos [4].

Sendo assim, o processo de pirólise pode ser aplicado como uma alternativa tecnológica para abordar questões ambientais e econômicas e proporcionar uma nova fonte de material para a produção de combustíveis e produtos químicos [20].

1.3.1.1 Bio-óleo

Nos últimos anos a produção de bio-óleo vem ganhando importância, devido à necessidade de reduzir a contaminação ambiental e a dependência de combustíveis fósseis, além do seu potencial para gerar valor econômico para os resíduos. Bio-óleos de quaisquer resíduos de biomassa, como biomassa florestal, resíduos de colheitas ou esterco de animais, contêm pequenas quantidades de enxofre, são sempre neutros em carbono e, ao contrário de matéria-prima do petróleo, são renováveis [46].

Bio-óleos são misturas de múltiplos componentes constituídos por moléculas de tamanhos diferentes, derivadas de reações de despolimerização e

fragmentação das três principais vertentes da biomassa: celulose, hemicelulose e lignina [4,47]. O bio-óleo é referenciado na literatura com vários nomes, tais como: líquido pirolítico, óleo de pirólise, bio-óleo bruto, biocombustível, líquidos de madeira, óleo de madeira, líquido condensado da fumaça, fumo líquido, destilado da madeira, alcatrão pirolenhoso, ácido pirolenhoso, etc [18,25,47].

Óleo de pirólise é um líquido de fluxo livre geralmente de coloração marrom escuro [4,45] que tem um cheiro irritante de fumaça devido aos aldeídos de baixa massa molecular e ácidos, os quais podem irritar os olhos em caso de exposição prolongada [38]. No entanto a cor do bio-óleo pode variar de quase preto a castanho avermelhado escuro para verde escuro, sendo esta influenciada pela presença de micro carbono na composição química do líquido, a qual é dependente da matéria-prima e do modo de pirólise. Filtração a vapor quente dá uma aparência castanho avermelhado mais translúcido devido à ausência de carvão. Elevado teor de nitrogênio pode dar uma coloração verde escuro para o líquido [45].

Líquidos de pirólise são formados por rápido resfriamento e, assim, "congelamento" dos produtos intermediários da degradação rápida da hemicelulose, celulose e lignina [18,45]. O líquido contém, assim, muitas espécies reativas, que contribuem para os seus atributos incomuns. O bio-óleo pode ser considerado como uma microemulsão na qual a fase contínua é uma solução aquosa dos produtos da fragmentação da celulose e hemicelulose, que estabiliza a fase descontínua que são as macromoléculas de lignina pirolítica. Acredita-se que o envelhecimento ou a instabilidade é o resultado de um colapso nesta emulsão [45].

O bio-óleo contém um teor de água de 15-30% em massa, derivado da umidade inicial da matéria-prima e do produto de desidratação durante a reação de pirólise. A presença de água reduz o valor de aquecimento, o que significa que mais líquido é requerido para atender à necessidade. Por outro lado, a água reduz a viscosidade, o que é útil pois aumenta a fluidez, o que é bom para a atomização e combustão de bio-óleo no motor. A presença de oxigênio é o principal problema entre as diferenças dos bio-óleos e dos combustíveis de hidrocarbonetos. O

elevado teor de oxigênio, que é semelhante na biomassa, cerca de 35-40% em massa, acarreta uma densidade de energia mais baixa do que o combustível convencional em 50%, além da imiscibilidade com combustíveis derivados do petróleo [45,47].

Os compostos e as propriedades físicas do líquido pirolítico são principalmente dependentes do tipo de biomassa e do processo utilizado. Existem três grandes famílias de compostos: compostos carbonílicos pequenos, tais como ácido acético, acetaldeído, acetona, hidroxialdeídos e hidroxicetonas; compostos derivados de açúcares, tais como o furfural, levoglucosano, compostos contendo anéis pirano e furano; e os compostos derivados da lignina, que são principalmente fenóis e guaiacóis [20].

A composição elementar do bio-óleo é significativamente diferente dos óleos derivados do petróleo [4,47]. Outro fator importante do bio-óleo é que ele possui baixo poder calorífico (17 MJ kg^{-1}), representando cerca de 40% do combustível fóssil (43 MJ kg^{-1}).

O bio-óleo produzido por pirólise rápida tem a vantagem considerável por ser um combustível armazenável e transportável e, adicionalmente, tem um grande potencial para fornecer produtos da química fina [4,45].

Os usos do bio-óleo podem ser vários, dentre eles como combustível de caldeira para produção de energia e calor estacionário, pode ser utilizado nos motores e turbinas ou como fonte de produtos químicos refinados de alto preço no varejo [14,17,48]. No entanto, este último, é provavelmente a mais promissora das aplicações do bio-óleo [25].

Várias aplicações podem ser citadas para produtos provenientes de pirólise de materiais lignocelulósicos, dentre elas o uso do furfural como solvente na refinação petroquímica para extração de dienos; o uso de acetonas e fenóis para produção de resinas; do eugenol (considerado antisséptico natural) como expectorante, antisséptico, analgésico. Outro exemplo é a produção de compostos utilizados como aditivos e aromas em alimentos, como o alil-siringol, o siringaldeído e o siringol [48].

Há uma clara vantagem econômica no uso de biocombustíveis para a produção de produtos químicos, visto que a composição química empírica da biomassa $(\text{CH}_2\text{O})_n$ é quimicamente diferente da composição do petróleo bruto $(\text{CH}_2)_n$. Uma grande variedade de produtos químicos primários diferentes pode ser facilmente derivada da biomassa e do petróleo [45].

1.3.1.2 Biogás

A pirólise de biomassa lignocelulósica também é responsável pela produção de uma mistura de gases conhecidos como biogás. A composição dessa mistura pode consistir em dióxido de carbono (CO_2), monóxido de carbono (CO), hidrogênio (H_2), hidrocarbonetos com baixo número de carbono, tais como metano (CH_4), etano (C_2H_6) e etileno (C_2H_4) [49].

Tipicamente, entre 20% e 40% do valor de aquecimento da matéria-prima está contido no biogás [2]. Existem duas situações possíveis para o seu aproveitamento: pode ser utilizado para produção de calor e geração de energia, mas é geralmente usado para produzir energia no próprio processo de pirólise de biomassa ou para a secagem das matérias-primas [50].

Lopez *et al.* [44] analisaram o biogás do esterco bovino pré-tratado (proveniente da saída do tanque de armazenamento) e do esterco digerido (proveniente da saída do digestor) e observaram que em ambos CO e CO_2 foram os principais gases produzidos durante o processo de pirólise. Foram encontrados também H_2 , CH_4 e hidrocarbonetos C_2 em menores proporções. Resultados semelhantes foram encontrados por Sánchez *et al.* [33] em um estudo sobre a pirólise de uma mistura, na proporção de 1:1, de lama de esgoto e esterco bovino e obtiveram H_2 , CO , CO_2 e CH_4 como os principais componentes das amostras gasosas.

1.3.1.3 Biocarvão

Biocarvão, também conhecido como *biochar*, um produto sólido carbonoso da pirólise da biomassa [51-52], tem recebido cada vez mais atenção devido à sua capacidade para melhorias nas propriedades físicas e químicas do solo [53]. Adicionalmente a pirólise de biomassa para produzir *biochar* tem sido proposta como um mecanismo de sequestro de carbono para mitigar o aumento dos níveis de dióxido de carbono na atmosfera, que contribuem para as alterações climáticas globais [54].

Avaliado como uma alternativa para melhorar a fertilidade do solo, o biocarvão apresenta diversas aplicações: é um adsorvente fantástico e quando presente em solos aumenta a capacidade de adsorção de nutrientes e produtos químicos agrícolas, reduzindo a lixiviação dessas substâncias para águas superficiais e subterrâneas; contém a maioria dos nutrientes da biomassa utilizada para sua produção e tem a capacidade de liberá-los lentamente, o que auxilia o crescimento das plantas; é um material de densidade relativamente baixa que ajuda a diminuir a densidade aparente dos solos argilosos, aumentando a drenagem, arejamento, e a penetração das raízes, ampliando, desta forma, a capacidade de solos arenosos para reter água e nutrientes; e é um agente de calagem que irá ajustar os efeitos acidificantes de fertilizantes nitrogenados [55-57]

Tais características são fundamentalmente mais eficazes do que as de outras matérias orgânicas no solo. Isso significa que o biocarvão não é meramente um outro tipo de composto ou adubo que melhora as propriedades do solo, mas é muito mais eficiente no aumento da qualidade do solo do que qualquer outra alteração orgânica [58].

O processo de pirólise para a produção do biocarvão pode ainda contribuir para a mitigação de gases de efeito estufa (GEE), reduzindo o aumento líquido na concentração de dióxido de carbono (CO₂) atmosférico por sequestro de carbono [59]. Tal processo oferece uma das poucas opções disponíveis para a tecnologia de carbono negativo em curto prazo [60-61]. Inicialmente o CO₂ da atmosfera é

removido durante a produção do biocarvão, que incorporado ao solo, é armazenado sob uma forma de carbono estável, em vez de retornar para a atmosfera através da decomposição [61].

Estudos desenvolvidos por Uzoma *et al.* [62] sobre o efeito do biocarvão de esterco bovino produzido em forno do tipo mufla na produtividade de milho, sob condições de solo arenoso, indicaram que sua incorporação ao solo não é apenas benéfica para o crescimento das plantas, mas também melhoraram significativamente as propriedades físico-químicas do solo. Tal *biochar* contém níveis mais elevados de nutrientes essenciais para as plantas e maior capacidade de troca catiônica do que biocarvões à base de plantas, devido ao alto valor nutritivo do esterco de gado, sendo uma opção viável para sequestro de carbono.

Desta forma, a utilização do biocarvão derivado de esterco bovino para fins agronômicos é uma alternativa valiosa para as práticas de gestão de resíduos sustentável [62], pois pode oferecer uma oportunidade para melhorar as propriedades do solo e reduzir o risco de contaminação derivada da aplicação direta de estrume como aditivo. Além disso, poderia reduzir as emissões causadas pela degradação natural da matéria-prima.

Quatro objetivos complementares podem motivar a aplicação de biocarvão para a gestão ambiental: melhoria do solo, gestão de resíduos, mitigação das alterações climáticas e a produção de energia, que individualmente ou em conjunto podem gerar benefício social e/ou financeiro [58].

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo Geral

Produzir e caracterizar o bio-óleo e o biocarvão obtidos a partir da biomassa de esterco bovino através dos processos de pirólise em micro e macroescala.

2.2 Objetivos Específicos

- Caracterizar a biomassa quanto à análise imediata (umidade, cinzas e matéria orgânica), análise elementar (CHN), composição lignocelulósica, análise termogravimétrica (TG), infravermelho (FTIR) e espectrometria de fluorescência de raios X (EDX);
- Estudar o efeito da temperatura na pirólise em micro e macroescala;
- Avaliar o rendimento dos produtos obtidos a diferentes temperaturas através da pirólise em macroescala;
- Caracterizar qualitativa e semi-quantitativamente as amostras de bio-óleo de esterco bovino geradas a partir das duas unidades de pirólises, pela técnica Cromatografia Gasosa / Espectrometria de Massas (GC/MS);
- Caracterizar o bio-óleo obtido a partir da pirólise em macroescala por análise elementar (CHN), análise termogravimétrica (TG) e infravermelho (FTIR);
- Caracterizar o biocarvão obtido a partir da pirólise em macroescala por análise imediata (umidade, voláteis cinzas e carbono fixo), densidade aparente, medidas de pH, análise elementar (CHN) e infravermelho (FTIR).

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Fonte de Biomassa

O esterco bovino foi colhido em uma chácara na zona rural, com coordenadas: Latitude 10°41'06"S Longitude 37°25'31"O, localizada na cidade de Itabaiana-Sergipe.

Após a coleta, a biomassa passou por uma etapa de secagem ao sol, durante 15 dias; foi triturado e passado por uma peneira de 48 *mesh* (ABNT 50), abertura de 0,30 mm.

3.2 Caracterização da Biomassa

3.2.1 *Análise Imediata*

3.2.1.1 Teor de Umidade

O material seco e moído foi analisado quanto à perda de umidade em estufa de acordo com a norma ASTM E1756-08. Uma amostra de aproximadamente 1 g foi medida e colocada em um béquer na estufa a 105 ± 3 °C durante 24 h. Em seguida o béquer teve a massa final medida para determinar a perda de umidade da biomassa. Este procedimento foi realizado em triplicata.

O teor de umidade foi determinado a partir da equação:

$$(\%) \text{ Umidade} = [(m_i - m_f) / m_i] \times 100 \quad \text{Eq.(1)}$$

Onde,

m_i = massa da biomassa inicial úmida (g)

m_f = massa da biomassa final seca (g)

3.2.1.2 Teor de Cinzas

O teor de cinzas foi determinado de acordo com a norma ASTM E1755-01. Foi medido aproximadamente 0,5 g da amostra resultante da determinação de umidade e acondicionada em cadinho previamente condicionado. O cadinho com a amostra ficaram em uma mufla aquecida a 575 ± 25 °C durante 4 horas. Após esse tempo, o cadinho foi retirado e colocado no dessecador até temperatura ambiente. Em seguida teve sua massa final medida. O procedimento foi realizado em triplicata.

O teor de cinzas foi determinado pela equação:

$$(\%) \text{ Cinza} = [(m_3 - m_1) / (m_2 - m_1)] \times 100 \quad \text{Eq. (2)}$$

Onde,

m_1 = massa do cadinho (g)

m_2 = massa do cadinho + amostra (g)

m_3 = massa do cadinho + cinzas (g)

3.2.1.3 Teor de Matéria Orgânica

A avaliação do percentual de matéria orgânica presente na biomassa pode ser feita por diferença utilizando-se a equação:

$$(\%) \text{ Matéria Orgânica} = 100 - [(\% \text{ Umidade}) + (\% \text{ Cinzas})] \quad \text{Eq. (3)}$$

3.2.2 Densidade Aparente

A densidade é definida como a razão entre a massa da amostra e o volume ocupado por ela. Neste estudo, foi feita a determinação da densidade por meio da adição da biomassa em uma proveta de 10 mL até o menisco, em seguida a proveta foi agitada várias vezes para garantir a acomodação das partículas e

verificada sua massa. Após este procedimento, a relação entre a massa e o volume foi indicada. A análise foi realizada em triplicata.

3.2.3 Análise Elementar (CHN)

A análise elementar da biomassa foi realizada em um equipamento LECO CHN628 e os resultados tratados em software CHN628 versão 1.30. O equipamento foi operado com o hélio (99,995%) e oxigênio (99,99%) com temperatura do forno a 950 °C e a temperatura do *Afterburner* a 850 °C. Outros parâmetros foram ajustados para melhor sensibilidade. O equipamento foi calibrado com padrão de EDTA (41,0% de C, 5,5% de H e 9,5% de N), utilizando um intervalo de massa entre 10-200 mg. O padrão e as amostras foram analisados usando 100 mg de amostras orgânicas e 200 mg para amostras inorgânicas em uma folha de estanho.

O teor de oxigênio foi obtido por diferença a partir da equação:

$$\% O = [100 - (\%C + \%H + \%N + \%Cinza)] \quad \text{Eq. (4)}$$

Onde,

%C = teor de carbono;

%H = teor de hidrogênio;

%N = teor de nitrogênio;

%Cinza = teor de cinza.

A determinação do poder calorífico superior (PCS) da biomassa foi estimada a partir da composição elementar (% em massa de C, H e O), utilizando a equação proposta por Choi *et al.* (2014) [34], conforme está descrita:

$$HHV = 0,2322 C + 0,7640 H + 0,1325 O - 0,4479 \quad \text{Eq. (5)}$$

3.2.4 Composição Lignocelulósica

As análises de hemicelulose, celulose e lignina foram realizadas na Embrapa – Tabuleiros Costeiros, situada em Aracaju - SE. A metodologia empregada baseou-se no método proposto por Van Soest (1967), que consiste na análise de fibra por meio de um reagente específico capaz de solubilizar os componentes da amostra. O procedimento encontra-se descrito no Anexo 01 e foi relatado pelos técnicos da Embrapa, os quais realizaram as análises. A análise foi realizada em triplicata.

3.2.5 Análise Termogravimétrica (TG/DTG)

TG é umas das técnicas mais utilizadas para estudar o comportamento térmico de sólidos. A biomassa triturada foi analisada em um equipamento da marca Shimadzu, modelo DTG-60H, utilizando nitrogênio como gás de purga com fluxo de 50 mL min⁻¹. Cerca de 10 mg da amostra foi aquecida desde a temperatura ambiente até 1000 °C a uma taxa de 10 °C min⁻¹.

3.2.6 Espectroscopia na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

Utilizou-se a análise de espectroscopia de absorção na região do infravermelho com o intuito de determinar os grupos funcionais presentes na biomassa. Foi utilizado um espectrofotômetro Shimadzu IRPrestige-21, nas seguintes condições: intervalo de varredura 4000 a 400 cm⁻¹, resolução 16 cm⁻¹, 40 scans. As amostras foram maceradas em meio a KBr e prensadas para a obtenção de uma pastilha para análise.

3.2.7 Espectrometria de Fluorescência de Raios X por Energia Dispersiva (EDX)

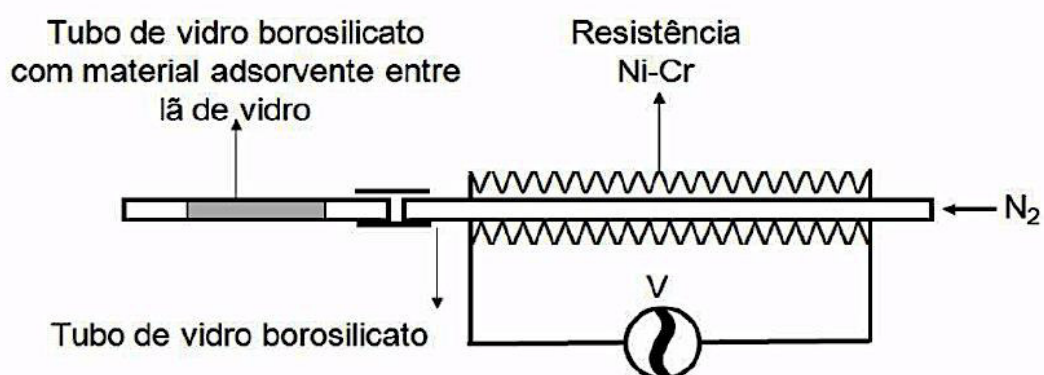
As amostras em triplicata de biomassas e de suas cinzas foram caracterizadas por Espectrometria de Fluorescência de Raios X por Energia Dispersiva em equipamento da marca Shimadzu, modelo EDX-720/800HS, equipado com um tubo gerador de raios X de ródio, um detector de silicone, um colimador de 10 mm e sistema de resfriamento com nitrogênio líquido. A faixa de trabalho variou entre os átomos Na-Sc (15 kV) e Ti-U (50 kV) compreendendo um intervalo de átomos com número atômico de 11-92, com tempo de análise total de 17 minutos, operando na forma quali-quantitativa. O equipamento foi calibrado utilizando padrão de referência composto de liga metálica com Cr=18,395%, Mn=1,709%, Fe=70,718%, Ni=8,655%, Cu=0,278% e Mo=0,245%. Nas análises um filme da amostra é formado entre folhas de filme de Mylar (espessura 0,05 mm). A amostra é incidida por um feixe de raios X que excitam os elétrons de valência dos átomos os quais ao retornarem ao estado fundamental emitem radiação de fluorescência de raios X que são receptadas em um detector seletivo para um comprimento de onda específico.

3.3 Unidades de pirólise

3.3.1 Micropirólise

O sistema de micropirólise foi confeccionado pelo Grupo de Pesquisa em Petróleo e Energia da Biomassa - PEB, o qual consiste de um tubo de vidro borosilicato (200 mm x 4 mm) envolto por uma resistência de Níquel-Cromo, acomodados em um material de cerâmica. Uma linha de nitrogênio com fluxo de aproximadamente $2,5 \text{ mL min}^{-1}$ foi acoplada em uma das extremidades do tubo, e na outra, um cartucho contendo carvão ativado e lã de vidro, o qual funciona como armadilha para o bio-óleo produzido (Figura 9).

Figura 9 – Sistema de micropirólise. **Fonte:** Grupo de Pesquisa em Petróleo e Energia da Biomassa (PEB).



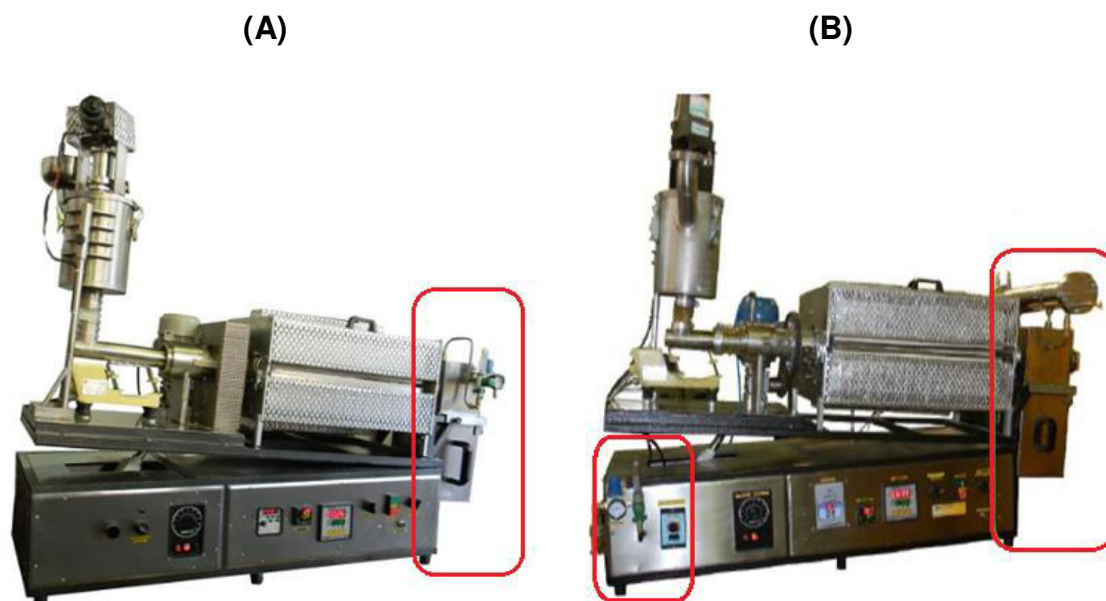
Cerca de 150 mg da biomassa triturada foi acondicionada no interior do tubo, suportada com lã de vidro, no início da secção da resistência. Acionou-se a purga de nitrogênio (cerca de 2,5 mL min⁻¹) durante 1 minuto antes do aquecimento e manteve-se durante todo o processo. O aquecimento foi iniciado com um tempo estimado de 2 minutos para atingir a temperatura desejada e manteve-se nesta por 0,5 minuto. O sistema foi desligado e submetido ao resfriamento forçado como auxílio de um ventilador.

Ao atingir a temperatura ambiente o bio-óleo foi eluído com o auxílio do solvente tetrahidrofurano (THF), previamente destilado, e recolhido em um balão volumétrico com capacidade de 1 mL. O volume foi transferido para um frasco amostrador para posterior análise.

3.3.2 Pirólise em macroescala

O processo de pirólise em escala piloto foi conduzido em um forno de cilindro rotativo, modelo FRO 1100, produzido e adaptado pela empresa ForteLab Ltda. Dentre as adaptações, estão: 1) adição de um sistema de troca de calor (condensador em material inoxidável) na saída do reator e 2) modificação na posição de alimentação do fluxo de gás para o início do reator, conforme mostrado na Figura 10.

Figura 10 - (A) Forno antes. (B) Forno após as adaptações. Fonte: Manual de operação do equipamento.



O forno comporta uma retorta de aço inoxidável 310, com controlador de temperatura com termopar, potência de 8000 W, voltagem 220 V, corrente 36 A, chegando até 1100 °C. O sistema de alimentação de biomassa possui capacidade para 6,4 L de matéria-prima, a alimentação é acionada por um motor elétrico com velocidade controlável. O reator é cilíndrico construído em aço inoxidável com 75 mm (diâmetro) x 500 mm (comprimento), correspondendo a uma capacidade de 2,2 L de material. O tubo é giratório, sendo a rotação controlada de 0 a 12 rpm. O sistema de recuperação de carvão tem 245 mm (altura) x 153 mm (largura) x 205 mm (comprimento) e apresenta capacidade de 7,7 L.

O forno rotativo FRO 1100 passou por um processo de reestruturação física, visando otimizar a recuperação do biocarvão e do bio-óleo, conforme mostra a Figura 11. Maiores detalhes podem ser encontrados na referência [63].

Figura 11 - Forno rotativo FRO 1100 após processo de reestruturação física.

Fonte: Carregosa [63]



Foram utilizados os seguintes parâmetros de operação: rotação do leito de cilindro rotativo (7,5 rpm), regulagem da vibração do alimentador (80), regulagem do ângulo de decida (10°), regulagem da rotação do batedor para delimitar o fluxo de alimentação de biomassa (12 rpm), regulagem do fluxo de gás na alimentação (5 L min^{-1}), temperatura de pirólise rápida, e tempo de carga durante o processo (40 min).

Após a programação dos parâmetros de operação, aproximadamente 500 g de biomassa triturada foi adicionada no silo de alimentação, através do braço lateral. O forno foi ligado na temperatura desejada, e com o auxílio de uma bomba, um fluxo de ar de 5 L min^{-1} foi purgado no interior do reator até equilibrar a temperatura. Em seguida, o fluxo de ar foi substituído pelo fluxo de nitrogênio por 10 minutos, de modo a assegurar uma atmosfera inerte no sistema, e manteve-se durante todo o processo de pirólise. A alimentação foi acionada, o que deu início ao processo de pirólise. O tempo do processo foi de 20 minutos, quando a reação

deu-se por encerrada pela descontinuação da liberação de gases. Ao final desse período, o reator foi resfriado gradualmente até temperatura ambiente.

O biocarvão produzido foi coletado em uma caixa receptora de sólidos, localizada na saída do reator. O gás de pirólise foi succionado, com o auxílio de uma bomba de baixo vácuo, e progride através da saída, não sendo aproveitado no momento. A fração líquida foi coletada em um recipiente adaptado na saída de um segundo condensador.

3.3.2.1 Processo de extração líquido-líquido

A fração líquida proveniente da pirólise foi submetida a uma extração líquido-líquido, a fim de extrair os compostos orgânicos presentes, conforme representado na Figura 12. Para tal procedimento, a fração líquida foi transferida para um funil de decantação de 1000 mL ao qual foram adicionados 50 mL de diclorometano (DCM) sob agitação manual por um minuto, após a decantação observou-se a obtenção de três fases distintas: aquosa, emulsão e orgânica. Este procedimento foi repetido quatro vezes, descartando a fase aquosa e separado a emulsão da fase orgânica (considerada como bio-óleo).

Visto que a emulsão não solubilizava no diclorometano (solvente de maior polaridade), foi feita uma segunda extração, agora utilizando hexano (solvente de menor polaridade), e observou-se que a emulsão obtida a 600 °C foi totalmente solubilizada, enquanto que parte das emulsões obtidas a 500 °C e 400 °C não manifestaram a mesma afinidade. As emulsões não solubilizadas foram descartadas, separando a fase orgânica (considerada como bio-óleo).

O solvente contido foi evaporado, com o auxílio de um rota evaporador, até a concentração das amostras para posterior análise cromatográfica.

Figura 12 – Esquema do procedimento de extração líquido-líquido.



3.3.3 Estudo do efeito da temperatura

Para avaliar o efeito da temperatura na pirólise em microescala, foi realizado o procedimento descrito no item 3.3.1, variando-se a temperatura para 400 °C, 500 °C e 600 °C, mantendo o tempo estimado de 2 minutos para atingir a temperatura desejada e permanecendo nesta por 0,5 minuto. Foram utilizadas as mesmas temperaturas na pirólise em macroescala, conforme descrição do item 3.3.2.

3.3.4 Cálculo dos rendimentos

Os rendimentos das pirólises realizadas no reator de forno rotativo FRO 1100 foram calculados através da razão mássica entre os biocarvões e bio-óleos produzidos e a biomassa alimentada para cada temperatura de estudo, utilizando-se as equações (6), (7) e (8). O rendimento dos gases não condensáveis (CO, CO₂, CH₄, H₂ e hidrocarbonetos leves) foi obtido por diferença.

$$\text{Rendimento de bio-óleo (\%m/m)} = (m_{\text{bio-óleo}} / m_{\text{biomassa}}) \times 100 \quad \text{Eq. (6)}$$

$$\text{Rendimento de biocarvão (\%m/m)} = (m_{\text{biocarvão}} / m_{\text{biomassa}}) \times 100 \quad \text{Eq. (7)}$$

$$\text{Rendimento de gás de pirólise (\%)} = [100 - (R_{\text{bio-óleo}} + R_{\text{biocarvão}})] \quad \text{Eq. (8)}$$

3.4 Caracterização dos produtos das pirólises

3.4.1 Caracterização do bio-óleo

O bio-óleo obtido a partir das micropirólises foi caracterizado por Cromatografia Gasosa acoplada ao Espectrômetro de Massas (GC/MS). Já os produzidos pela pirólise em forno rotativo FRO 1100 foram avaliados por CHN, TG, FTIR e GC/MS.

3.4.1.1 Análise Elementar (CHN)

A análise elementar das amostras de bio-óleo foi determinada de acordo com o procedimento descrito no item 3.2.3. Aproximadamente 50 mg das amostras foram suportadas pelo *AID-For liquids* manualmente, utilizando uma folha de estanho.

Para determinar o poder calorífico superior (PCS) das amostras de bio-óleo foi utilizada a equação proposta por Channiwala e Parikh (2002) [64], que faz uma estimativa a partir da composição elementar, conforme está descrita:

$$\text{HHV} = 0,3491\text{C} + 1,1783\text{H} + 0,1005\text{S} - 0,1034\text{O} - 0,0151\text{N} - 0,0211\text{Cinza} \quad \text{Eq. (9)}$$

3.4.1.2 Análise Termogravimétrica (TG)

As curvas termogravimétricas das amostras de bio-óleo foram obtidas em um equipamento da marca Shimadzu, modelo TGA-50, utilizando nitrogênio como gás de purga com fluxo de 40 mL min^{-1} . Cerca de 10 mg das amostras foram colocadas em cadinhos de platina e aquecidas da temperatura ambiente até 1000°C a uma taxa de $10^\circ\text{C min}^{-1}$.

3.4.1.3 Espectroscopia na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

A análise de FTIR para as amostras de bio-óleo foi determinada de acordo com o procedimento descrito no item 3.2.6.

3.4.1.4 Análise por Cromatografia Gasosa / Espectrômetro de Massas (GC/MS)

As soluções das amostras de bio-óleo obtido a partir da pirólise em forno rotativo, conforme item 3.3.2, foram preparadas com concentração de 10 mg mL^{-1} em THF previamente destilado.

Antes da análise por GC/MS efetuou-se um procedimento de derivatização das soluções de bio-óleo produzidas de acordo com os itens 3.3.1 e 3.3.2, processos de micro e macroescala, respectivamente, utilizando N,O-bis(trimetilsilil)trifluoroacetamida (BSTFA) como agente derivatizante. Este procedimento foi realizado com o intuito de transformar os componentes do bio-óleo presentes na solução em compostos menos polares no sentido de aumentar a detectabilidade das substâncias.

Para as soluções das amostras de bio-óleo obtido em microescala, foram adicionados $50 \mu\text{L}$ do agente derivatizante (BSTFA) juntamente com $50 \mu\text{L}$ da solução de bio-óleo em THF, em um frasco amostrador com o auxílio de uma

microseringa. Para as soluções produzidas em macroescala, foram adicionados 20 µL do agente derivatizante (BSTFA) juntamente com 80 µL da solução de bio-óleo em THF.

As soluções foram homogeneizadas em um vortex (IKA® VORTEX 1) por 20 segundos e deixada na estufa a uma temperatura de 60 °C durante 30 minutos. Em seguida foi submetido à análise por GC/MS.

As análises do solvente derivatizado (branco) e de todas as soluções derivatizadas das amostras de bio-óleo obtido nas três temperaturas estudadas foram realizadas em um cromatógrafo a gás / espectrômetro de massas de marca Shimadzu GCMS-QP 2010 Plus. As condições de análise estão descritas na Tabela 2. O corte do solvente para as análises do bio-óleo obtido através da micropirólise foi em 7 minutos, ao passo que para a pirólise em *scale-up* foi em 10 minutos.

Tabela 2 – Condições cromatográficas de análise no GC/MS.

Parâmetros	GC/MS
Coluna	Rtx-5MS (5% fenil e 95%dimetilpolisiloxano)
Dimensões da coluna	30 m x 0,25 mm x 0,25 µm
Programação da rampa	50 °C (5,0 min); 5 °C min ⁻¹ até 180 °C (7,0 min); 10 °C min ⁻¹ até 280 (5,0 min)
Gás de arraste e fluxo	He, fluxo constante de 1,20 mL min ⁻¹
Volume de injeção/ <i>Split</i>	1,0 µL / 1:10
Temperatura do injetor	280 °C
Temperatura da interface	300 °C
Faixa de massas (<i>m/z</i>)	40-550 Daltons
Ionização por elétrons	70 eV
Tempo de análise	53 min

3.4.2 Caracterização do biocarvão

3.4.2.1 Análise Imediata

O procedimento para análise imediata das amostras de biocarvão foi adaptado a partir de ASTM D1762-84 (2013).

3.4.2.1.1 Teor de Umidade

Aproximadamente 1 g de biocarvão foi medida e colocada em um béquer na estufa a 105 ± 5 °C durante 24 h. Após este período foi retirado e mantido em um dessecador até atingir temperatura ambiente. Em seguida o béquer teve a massa final medida para determinar a perda de umidade. Este procedimento foi realizado em duplicata.

O teor de umidade foi determinado a partir da equação:

$$(\%) \text{ Umidade} = [(m_1 - m_2) / m_1] \times 100 \quad \text{Eq. (10)}$$

Onde,

m_1 = massa do biocarvão inicial, em g.

m_2 = massa do biocarvão seco a 105 °C, em g.

3.4.2.1.2 Teor de Voláteis

Uma massa aproximada de 1 g de biocarvão resultante da determinação de umidade foi medida, acondicionada em um cadinho e levada a mufla previamente aquecida a 950 ± 20 °C. Inicialmente o cadinho juntamente com a amostra foram mantidos na porta da mufla aberta por 3 minutos e meio. Em seguida, o cadinho é colocado no interior da mufla e a porta é fechada, onde permaneceu por 8 minutos. Após esse tempo, o cadinho foi retirado da mufla e colocado no dessecador até temperatura ambiente. Em seguida teve a massa final medida. O procedimento foi realizado em duplicata.

O teor de voláteis do biocarvão foi determinado a partir da equação:

$$\text{Voláteis (\%)} = [(m_2 - m_3) / m_2] \times 100 \quad \text{Eq. (11)}$$

Onde,

m_2 = massa do biocarvão seco a 105 °C, em g;

m_3 = massa residual após a retirada dos voláteis, em g.

3.4.2.1.3 Teor de Cinzas

A amostra residual da análise de voláteis foi levada a mufla aquecida em uma temperatura de 750 ± 10 °C por 6 horas. Após esse período, os cadinhos foram transferidos para o dessecador até temperatura ambiente. Em seguida teve a massa final medida. O procedimento foi realizado em duplicata.

O teor de cinzas foi determinado a partir da equação:

$$\text{Cinzas (\%)} = (m_4 / m_3) \times 100 \quad \text{Eq. (12)}$$

Onde,

m_4 = massa residual após calcinação a 750 °C, em g;

m_3 = massa residual após a retirada dos voláteis, em g.

3.4.2.1.4 Teor de Carbono Fixo

A avaliação do percentual de carbono fixo presente no biocarvão pode ser feita por diferença utilizando-se a equação:

$$(\%) \text{ Carbono Fixo} = 100 - [(\% \text{ Umidade}) + (\% \text{ Cinzas}) + (\% \text{ Voláteis})] \quad \text{Eq. (13)}$$

3.4.2.2 Densidade Aparente

A densidade aparente do biocarvão foi calculada conforme o procedimento descrito no item 3.2.2.

3.4.2.3 Medidas de pH

Para a determinação do potencial hidrogeniônico (pH), foi adicionada 20 mL de água destilada em 1 g de biocarvão e após agitação durante 1 hora e 30 minutos, o pH foi determinado com o auxílio de um pHmetro previamente calibrado (Digimed DM-20) com soluções padrão de pH 4,0 e 7,0.

3.4.2.4 Análise Elementar

A análise elementar do biocarvão foi determinada de acordo com o procedimento descrito no item 3.2.3.

Para determinar o poder calorífico superior (PCS) do biocarvão foi utilizada a equação (9), proposta por Channiwala e Parikh (2002) [64].

3.4.2.5 Espectroscopia na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

A análise de espectroscopia de absorção na região do infravermelho para as amostras de biocarvão foi determinada de acordo com o procedimento descrito no item 3.2.6.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Caracterização da biomassa

4.1.1 Análise Imediata

Os teores de umidade, cinzas e matéria orgânica foram determinados para a biomassa em estudo. A média e o desvio padrão dos resultados encontram-se sumarizados na Tabela 3.

Tabela 3 – Análise imediata do esterco bovino após secagem ao sol.

	Esterco Bovino
Umidade	9,65 ± 0,005
Cinzas	38,86 ± 0,014
Matéria Orgânica*	51,49 ± 0,019

* Calculado por diferença. n=3.

O teor de umidade é um importante parâmetro no desenvolvimento da pirólise. Uma das consequências do elevado conteúdo de umidade é a redução do seu poder calorífico; desta forma, o ideal são valores de umidade menores do que 10%, de forma a minimizar o percentual de água presente no bio-óleo resultante [45]. A biomassa desse estudo apresentou um teor de umidade de 9,65%, o qual segundo a literatura é um valor adequado para a transformação da biomassa por processos termoquímicos, como é o caso da pirólise. Porcentagens similares de umidade para o esterco bovino foram encontrados por Wu *et al.* [65] e Sánchez *et al.* [33], com valores de 7,78% e 6,94%, respectivamente.

Com relação ao teor de cinzas, observou-se que o esterco bovino apresentou um valor relativamente alto (38,86%), o qual é comparável ao valor encontrado por Wang *et al.* [66] que foi de 37,20%. O maior teor de cinzas no esterco pode ser devido à grande quantidade de elementos minerais adicionados ao alimento [67]. A pirólise e a gaseificação, que geralmente ocorrem a

temperaturas mais baixas do que a combustão, são processos mais efetivos na conversão de materiais de biomassa que possuem um elevado teor de cinzas, tal como o esterco de gado [66].

Mais de 50% em peso do esterco bovino foi referente à matéria orgânica, tornando-se, desta forma, uma fonte valiosa de compostos orgânicos quando pirolisada.

4.1.2 Densidade Aparente

A densidade aparente do esterco bovino após secagem natural foi determinada a partir da média dos valores descritos na Tabela 4.

Tabela 4 – Análise da densidade aparente do esterco bovino.

Experimento	Massa (g)	Volume (cm³)	Densidade (g cm⁻³)
1	3,0446	10	0,3045
2	3,2182	10	0,3218
3	3,3217	10	0,3322
Média	-	-	0,3195
Desvio Padrão	-	-	0,0140

A média dos valores encontrados foi de 0,3195 g cm⁻³. Esse parâmetro é considerado importante durante a conversão termoquímica da biomassa, já que afeta os custos com o seu processamento. Quanto mais baixa for a densidade aparente de um material, maiores serão os custos de transporte, armazenamento e manuseio [66]. Desta forma, o valor encontrado para a densidade aparente do esterco bovino enquadra-se como intermediário entre os resultados encontrados por Chiang *et al.* [42], superior com relação às gramíneas e aos resíduos agrícolas e, inferior às biomassas lenhosas.

4.1.3 Análise Elementar

A média das porcentagens elementares de carbono (C), hidrogênio (H), nitrogênio (N) e oxigênio (O), juntamente com as razões atômicas H/C, O/C e o poder calorífico superior (PCS) presentes na biomassa estão apresentados na Tabela 5.

Tabela 5 – Composição elementar do esterco bovino.

Análise	Este trabalho	Wu <i>et al.</i> [65]	Wang <i>et al.</i> [66]	Unidade
Carbono (C)	21,66	35,21	49,38	(%)
Hidrogênio (H)	3,83	4,07	6,46	(%)
Nitrogênio (N)	1,46	1,48	3,33	(%)
Oxigênio ^a (O)	34,19	27,35	39,79	(%)
H/C	2,12	1,39	1,57	-
O/C	1,18	0,58	0,60	-
PCS	12,04	11,60	13,30	MJ kg ⁻¹

^a Obtido por diferença.

Os resultados das análises mostraram que o carbono e o oxigênio são os principais constituintes da biomassa com 21,66% e 34,19%, respectivamente. O teor de nitrogênio (1,46%) foi o mais baixo, quando comparado com as referências citadas na Tabela 5. A presença do nitrogênio na composição da biomassa está diretamente relacionada com as emissões de óxidos de nitrogênio. Esses gases são poluentes ao ambiente, desta forma, quantidades diminutas deste elemento são desejáveis. A quantidade de oxigênio (34,19%) foi superior quando comparada com o trabalho de Wu *et al.* [65] (27,35%), porém inferior ao percentual obtido por Wang *et al.* [66] (39,79%).

Estas diferenças dos percentuais elementares podem variar em função de algumas características, tais como, idade e alimentação dos animais, manuseio e

estocagem do esterco. Tal fato poderia explicar as diferenças entre os valores encontrados neste trabalho e os descritos na literatura.

As razões atômicas H/C e O/C determinadas para o esterco bovino foram, 2,12 e 1,18; respectivamente. A relação H/C tem sido utilizada como indicador de aromaticidade. Se esta relação for maior que 1 (um), indica um baixo grau de condensação aromática e pouca substituição nos anéis aromáticos [69]. Sendo assim, a análise elementar do esterco bovino mostra que este material apresenta uma maior relação H/C, o que confere uma natureza mais alifática. A alta razão O/C indica a presença de grupos oxigenados, o que pode acarretar na diminuição do poder calorífico da biomassa. Biomassas que apresentam menor teor de lignina e maior teor de hemicelulose e cinzas têm tendência de exibir maiores razões O/C [70].

Com as porcentagens obtidas a partir da análise elementar, foi possível fazer uma estimativa do poder calorífico da biomassa. De acordo com Choi *et al.* [34], o poder calorífico pode ser definido como a quantidade de calor que é produzido quando a biomassa passa pelo processo de combustão completa. O valor encontrado neste trabalho foi de 12,04 MJ kg⁻¹, valor comparável aos determinados por Wu *et al.* [65] (11,60 MJ kg⁻¹) e Wang *et al.* [66] (13,30 MJ kg⁻¹). Vale ressaltar que os valores do poder calorífico dos trabalhos citados [65,66] foram determinados utilizando uma bomba calorimétrica, diferentemente deste trabalho que foi calculado.

4.1.4 Composição Lignocelulósica

A composição lignocelulósica da biomassa apresenta um papel importante, visto que, cada material apresenta uma característica particular, devido as proporções dos componentes que a constitui, o que levará a diferentes produtos no processo de pirólise.

Na Tabela 6 são mostrados os resultados das análises da composição lignocelulósica do esterco bovino. Nota-se que tal biomassa possui uma maior

porcentagem de hemicelulose e uma menor quantidade de lignina. Este fato pode justificar proporções superiores de oxigênio e inferiores de carbono e hidrogênio, conforme destacado na Tabela 5. A diminuição de lignina causa a diminuição tanto do conteúdo de oxigênio, quanto de carbono e hidrogênio, porém com queda muito mais acentuada dos dois últimos elementos [71].

Tabela 6 – Teor de hemicelulose, celulose e lignina para o esterco bovino.

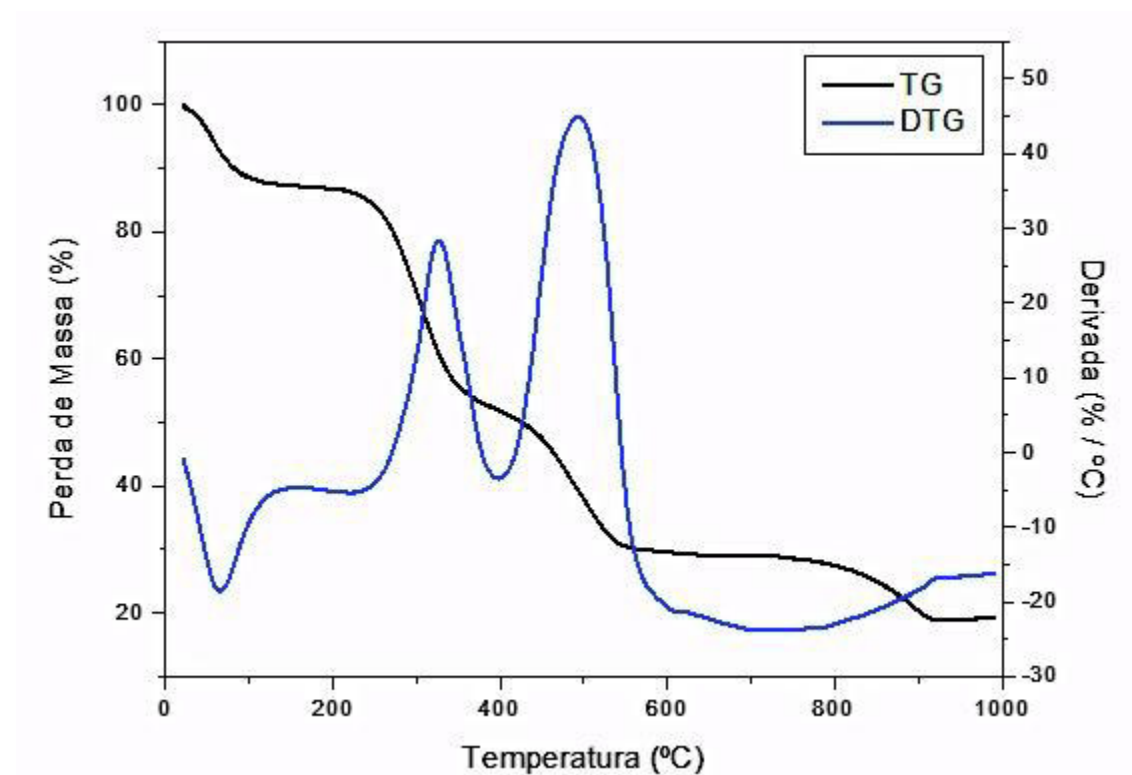
Análise	Este trabalho	Xu e Chen [72]	Unidade
Hemicelulose	18,24	23,48	(%)
Celulose	14,24	9,96	(%)
Lignina	6,09	10,18	(%)

O esterco bovino analisado neste trabalho apresenta um menor teor de lignina, quando comparado com a mesma biomassa utilizada por Xu e Chen [72]. Considerando que o rendimento de carvão está associado ao teor desse constituinte na biomassa, nosso resultado se torna interessante, pois, biomassas com baixo teor de lignina são consideradas mais valiosas no processo de bioconversão para biocombustível [73-75], por renderem menores quantidades de carvão e maiores quantidades de líquidos e gasosos [76].

4.1.5 Análise Termogravimétrica (TG/DTG)

O esterco bovino foi submetido à análise termogravimétrica (TG), a fim de verificar seu comportamento relativo à perda de massa durante o processo de aquecimento em função da temperatura. A curva termogravimétrica diferencial (DTG), obtida a partir da primeira derivada da curva TG, descreve, pela posição dos picos, as temperaturas nas quais as taxas máximas de perda de massa ocorreram.

Figura 12 – Curva termogravimétrica (TG) e termogravimétrica diferencial (DTG) da amostra de esterco bovino.



Como mostrado na Figura 12, o perfil de perda de massa do esterco exibiu quatro estágios durante o processo de degradação térmica, os quais estão descritos na Tabela 7. No primeiro estágio, até cerca de 200 °C, a perda de massa foi de aproximadamente 13%, que pode ser atribuída a perda de umidade presente na biomassa. Como o teor de umidade era de 9,65%, dado mostrado na Tabela 3, compostos voláteis podem ter contribuído para tal perda.

Tabela 7 - Percentual de perda de massa para os quatro estágios.

Estágio	Temperatura Inicial (°C)	Temperatura Final (°C)	Massa Inicial (mg)	Massa Final (mg)	Perda (%)
1	21,97	200,08	9,692	8,417	13,16
2	200,08	350,15	8,417	5,409	31,03
3	350,15	550,03	5,409	2,955	25,32
4	550,03	990,78	2,955	1,860	11,30

No segundo estágio, foi observado uma perda de massa de cerca de 31%, no intervalo de temperatura de 200 °C até 350 °C. A taxa de perda de massa mais elevada foi atingida em aproximadamente 320 °C, podendo ser verificada a partir do pico da curva de DTG. A perda de massa nesta fase pode ser atribuída a degradação térmica da hemicelulose e celulose [77]. Este valor corrobora com os resultados encontrados na análise da composição lignocelulósica do esterco bovino, em que a soma das porcentagens de hemicelulose e celulose foi 32,48%. A decomposição da hemicelulose ocorre no intervalo de 200 – 300 °C e a celulose na faixa de 250 – 350 °C [78].

O terceiro estágio ocorreu na faixa de temperatura de 350-550 °C, em que cerca de 25% da massa foi perdida, alcançando em 490 °C a taxa máxima de perda de massa. Durante o quarto estágio, com temperatura acima de 550 °C, ocorreu uma perda de aproximadamente 11% da massa original. Essas duas últimas fases foram atribuídas à decomposição da lignina e dos extrativos. Entre os três componentes de biomassa lignocelulósica, a lignina é a mais difícil de se decompor, sua perda ocorre em uma taxa mais lenta e em um amplo intervalo de temperatura, que varia até 900 °C [79]. Os extrativos decompõem de um modo semelhante à lignina, mas a uma taxa ligeiramente mais elevada e a uma temperatura ligeiramente inferior [76].

O resíduo ao final da análise foi de cerca de 19%. No entanto, para efeitos de comparação, dois fatores devem ser considerados: a umidade da biomassa e a temperatura utilizada nas análises. A biomassa utilizada na análise termogravimétrica (TG) continha umidade, já para a análise do teor de cinzas, a biomassa foi seca em estufa. Com relação a temperatura, para a determinação das cinzas utilizamos 575 °C e para a TG utilizamos até 990 °C. Desta forma, considerando o resíduo remanescente da TG na mesma temperatura da análise de cinzas (29,93%), juntamente com o valor da umidade (9,65%), totaliza um valor de 39,58% de resíduo remanescente, sendo atribuído a cinzas e carvão.

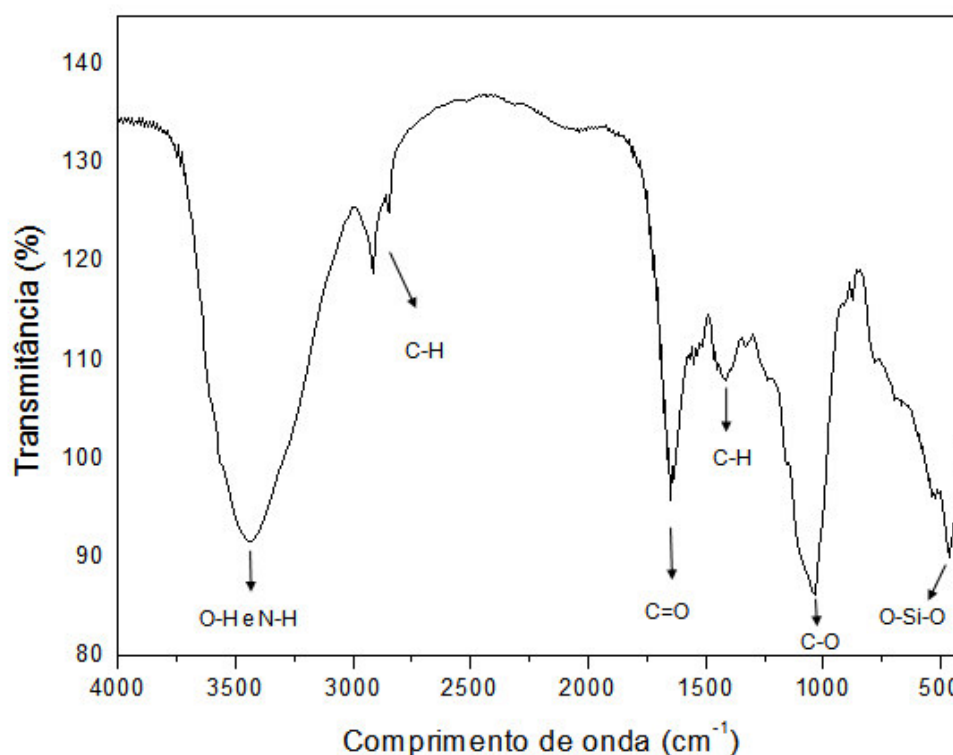
Hemicelulose é composta de vários sacarídeos (xilose, manose, glicose, galactose, etc.), tendo uma estrutura amorfa, rica em ramificações, que são muito fáceis de remover da cadeia principal e de se degradar em voláteis a temperaturas

baixas. Já a celulose é constituída por um longo polímero de glicose, sem ramificações, apresentando uma estrutura muito forte e alta estabilidade térmica [80]. A lignina se degrada a temperaturas mais elevadas, devido à maior estabilidade térmica. O grupo hidroxilo fenólico, aumenta a estabilidade da lignina e sua degradação ocorre a altas temperaturas [81].

4.1.6 Espectroscopia na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

O espectro de absorção na região do infravermelho da amostra de esterco bovino está mostrado na Figura 13.

Figura 13 – Espectro de infravermelho do esterco bovino.



Na região compreendida entre 3700-3000 cm^{-1} apareceu uma banda larga centrada em 3450 cm^{-1} referente ao estiramento O-H de água, ácidos carboxílicos,

álcoois e fenóis, como também pode ser devido ao estiramento N-H de amidas e aminas. Bandas de absorção característica de grupos metil e metileno – sp^3 (CH_3 e CH_2) ocorrem em comprimentos de onda mais baixos que 3000 cm^{-1} ($3000\text{-}2840\text{ cm}^{-1}$) [82]. Analisando o espectro foi possível verificar a ocorrência de bandas características de estiramentos C-H assimétrico (2920 cm^{-1}) e simétrico (2850 cm^{-1}) as quais foram associadas com grupos funcionais alifáticos [83], corroborando com o valor encontrado pela maior relação H/C (Tabela 5).

A banda de absorção centrada em 1650 cm^{-1} referente ao estiramento de grupos C=O foi atribuída para amidas associadas com proteínas [32]. Essa banda também pode ser referente a C=C de aromáticos. A presença de grupamentos CH_2 é acompanhada de bandas características de deformação angular de C-H alifático na região de aproximadamente 1420 cm^{-1} . Uma banda forte em 1040 cm^{-1} é causada pelas vibrações de estiramento dos grupos C-O de álcoois, fenóis, éteres e ésteres [82]. A banda em 460 cm^{-1} está relacionada à vibração de deformação do O-Si-O [84].

A partir da análise do espectro de IV é possível visualizar algumas bandas referentes a diferentes grupos funcionais contendo oxigênio, os quais são derivados dos principais componentes da matéria-prima (celulose, hemicelulose e lignina). A Tabela 8 apresenta as atribuições das principais bandas de absorção do espectro no infravermelho da biomassa.

Tabela 8 – Principais grupos funcionais encontrados na biomassa.

Nº	Número de onda (cm^{-1})	Grupo Funcional
1	3700-3000	Estiramento O-H e N-H
2	2920 e 2850	Estiramento C-H (sp^3)
3	1650	Estiramento C=O e/ou C=C
4	1420	Deformação angular C-H
5	1040	Estiramento C-O
6	460	Deformação angular O-Si-O

4.1.7 Espectrometria de Fluorescência de Raios X por Energia Dispersiva (EDX)

Os resultados analíticos obtidos por EDX, a partir da análise quantitativa, estão representados na Tabela 9 e relacionam respectivamente, a fluorescência de raios X dos elementos inorgânicos da biomassa e a fluorescência de raios X dos elementos inorgânicos presentes nas cinzas.

Tabela 9 – Média da análise de EDX do esterco bovino e suas respectivas cinzas.

Espécies Inorgânicas	Biomassa (%)	Cinzas (%)
SiO ₂	7,37	12,62
Cl	4,24	12,33
CaO	1,97	5,09
Na ₂ O	1,74	8,45
K ₂ O	1,64	3,96
Al ₂ O ₃	1,36	2,15
SO ₃	0,97	1,10
P ₂ O ₅	0,72	2,11
MgO	0,57	1,77
Fe ₂ O ₃	0,20	0,45
TiO ₂	0,05	0,08
MnO	0,02	0,06
BaO	-	0,02
Cs ₂ O	-	0,01
ZnO	-	0,01
CuO	-	0,01
SrO	-	0,01
Total	20,85	50,23

De maneira geral, observa-se que o percentual das espécies inorgânicas encontradas no resíduo gerado pela queima do esterco bovino (50,23%) foi maior

do que o encontrado na biomassa de origem (20,85%). Segundo Thy *et al.* [85], durante a combustão não ocorre perdas elementares. Sendo assim, o processo favoreceu a concentração dos elementos inorgânicos.

Pela análise dos dados presentes na Tabela 9, observa-se a presença de 12 elementos no esterco bovino e 17 elementos nas cinzas, sendo silício (Si) e cloro (Cl) os mais abundantes. De acordo com o Decreto nº 4.954 [86], de 14 de janeiro de 2004, que aprova o Regulamento da Lei nº 6.894, de 16 de dezembro de 1980, o qual dispõe sobre a produção e comercialização de fertilizantes para plantas destinados à agricultura, o Si e o Cl são considerados micronutrientes. Os micronutrientes são elementos requeridos pelas plantas em quantias extremamente pequenas, sendo assim, o esterco bovino pode ser utilizado, em pequenas quantidades, para a nutrição do solo, já que tais espécies foram encontradas tanto na biomassa quanto nas cinzas.

Sabe-se que a utilização de esterco como adubo orgânico é muito comum entre agricultores e essa prática é uma das fontes que incorporam esses elementos ao solo. Aplicações de fertilizantes repetidos durante um longo período pode criar um problema ambiental de escoamento superficial [87]. O silício possui efeito benéfico em plantas cultivadas permitindo uma melhor captação da energia solar, o que estimula o crescimento e a produção vegetal. Entretanto, no trabalho desenvolvido por Ribeiro *et al.* [88], a adubação em cafeeiros com alta concentração de silício causou redução do crescimento radicular, mesmo em condições nutricionais e hídricas adequadas.

Para a seleção do processo de conversão termoquímica, é importante considerar os elementos minerais presentes na biomassa. Uma alta quantidade de metais alcalinos é um grande obstáculo para a utilização eficiente da biomassa como combustível para produção de energia, já que o teor desses metais está associado com uma menor temperatura de fusão, o que resulta em pior desempenho do combustível em unidades de conversão térmica [67]. No entanto, de acordo com a análise de EDX, é possível a conversão do esterco bovino em combustíveis, visto que as porcentagens para tais metais foram 1,74% e 1,64% para o sódio (Na) e potássio (K), respectivamente.

4.2 Pirólise

No processo de micropirólise, realizado conforme descrito no item 3.3.1, a solução de bio-óleo obtido não teve seu rendimento avaliado. Enquanto que na pirólise em macroescala (*scale-up*), realizada em forno rotativo FRO 1100, de acordo com o procedimento descrito no item 3.3.2, foram avaliados os rendimentos dos produtos nas três temperaturas estudadas, conforme demonstrado na Figura 14.

Após a obtenção dos produtos da pirólise em *scale-up*, foi feita a separação das frações líquidas, através do processo de extração descrito no item 3.3.2.1. Vale ressaltar que foram obtidas três fases líquidas (aquosa + emulsão + orgânica) após a primeira extração com diclorometano. Posteriormente foi realizada uma segunda extração, somente da emulsão, utilizando hexano como solvente, resultando em duas frações (orgânica + aquosa). Ao analisar a fase orgânica resultante da segunda extração, observou-se que o perfil cromatográfico foi o mesmo da fase orgânica obtida na primeira extração, ver na seção de Apêndices I e II. Desta forma, os rendimentos dessas duas frações orgânicas (chamadas de bio-óleo) foram somados e os resultados estão demonstrados na Tabela 10.

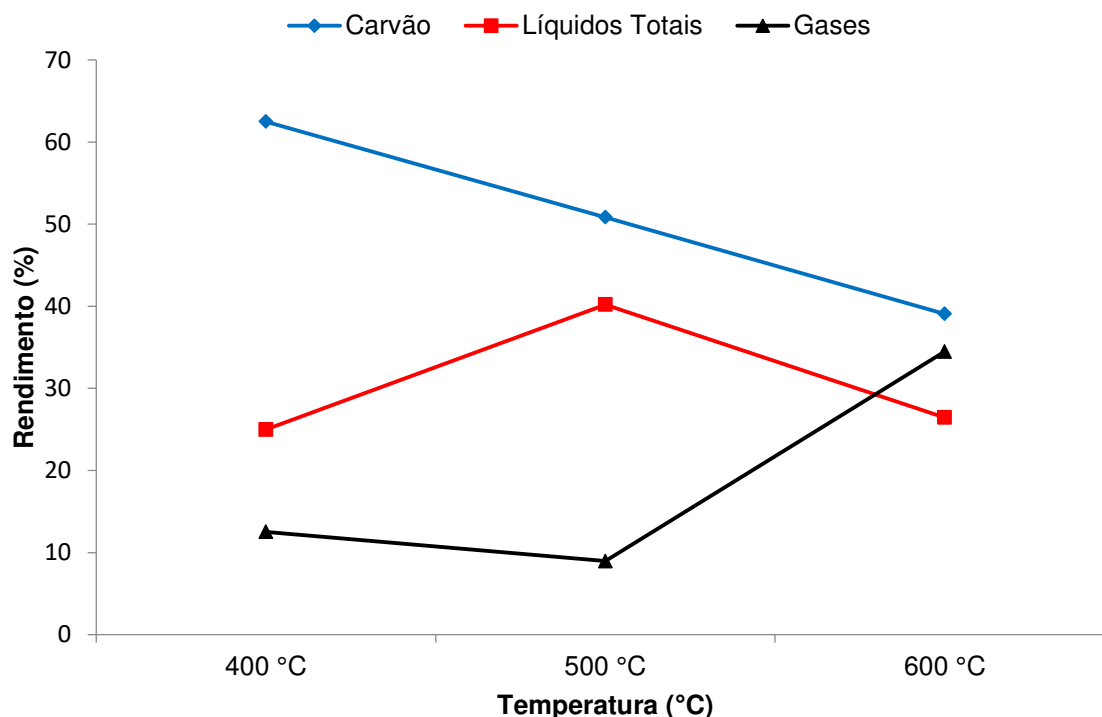
Tabela 10 – Distribuição dos produtos da pirólise em *scale-up* do esterco bovino

	400 °C	500 °C	600 °C
Biocarvão (%)	62,5	50,8	39,1
Fase aquosa (%)	21,6	34,4	21,7
Fase orgânica (%)	3,4	5,8	4,7
Gases pirolíticos* (%)	12,5	9,0	34,5

* Calculado por diferença.

A Figura 14 revela, sob as condições experimentais estabelecidas neste trabalho, uma clara influência da temperatura sobre os rendimentos dos produtos da pirólise.

Figura 14 - Rendimento dos produtos da pirólise em diferentes temperaturas.



Como esperado, o rendimento máximo do sólido foi obtido em temperaturas inferiores, resultando em 62,5% de carvão a 400 °C. Esse valor é atribuído principalmente à decomposição incompleta da biomassa em baixas temperaturas [89].

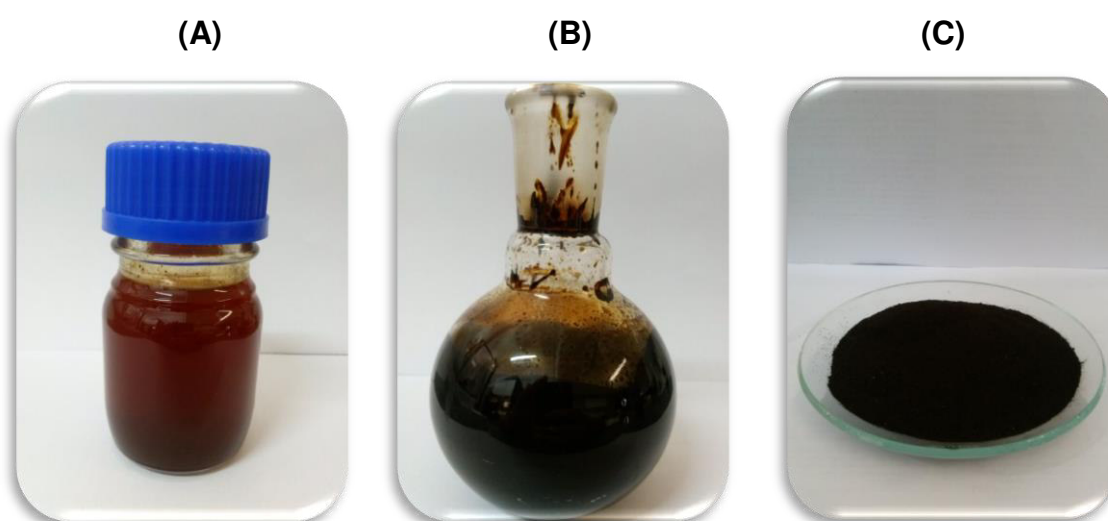
No entanto o rendimento de produtos gasosos mostrou um efeito inverso, observou-se um aumento de gases com o incremento da temperatura de pirólise, variando de 12,5% a 400 °C para 34,5% a 600 °C. Tal aumento ocorreu devido às reações de craqueamento secundárias dos vapores da pirólise em temperaturas elevadas [90].

Quanto ao rendimento de líquidos, de forma particular, a produtividade foi maximizada a 500 °C, na qual foram obtidos 40,2% de líquidos totais (fase aquosa

+ fase orgânica), e depois começa a cair. Esse fato encontra-se em concordância com a literatura. Temperaturas próximas de 500 °C são ideais para a formação de produtos líquidos [18,45].

A Figura 15 mostra as frações líquidas (fase aquosa e fase orgânica) e o biocarvão produzidos no reator de forno rotativo FRO 1100.

Figura 15 – (A) Fração aquosa; (B) Fração orgânica e (C) Biocarvão produzido a partir da pirólise do esterco bovino no reator de forno rotativo FRO 1100.



Em suma, baixas temperaturas impedem a decomposição completa da matéria-prima favorecendo, desta forma, a produção de carvão; enquanto que temperaturas mais elevadas aumenta o rendimento de produto gasoso. Quanto ao rendimento de produtos líquidos, é aumentado até determinada temperatura e em seguida, mostra uma diminuição. Desta forma, os resultados obtidos corroboram com a literatura, na qual opta-se por 500 °C como uma temperatura ótima de pirólise, em função do menor consumo de energia e maior rendimento de produtos líquidos.

4.3 Caracterização dos produtos das pirólises

4.3.1 Caracterização do bio-óleo

O bio-óleo (fração orgânica) produzido é um líquido marrom escuro que apresenta cheiro característico de fumaça. A seguir serão apresentadas algumas caracterizações realizadas para o bio-óleo obtido a partir das pirólises em *scale-up* nas três temperaturas de estudo. No entanto, vale ressaltar que a caracterização completa do bio-óleo é quase impossível, por se tratar de uma mistura complexa de compostos de alta massa molecular, resultantes da degradação de celulose, hemicelulose e lignina [18]; mas compreender suas propriedades pode ser benéfico para a identificação de suas aplicações.

4.3.1.1 Análise Elementar (CHN)

Os resultados médios da composição elementar de carbono (C), hidrogênio (H), nitrogênio (N) e oxigênio (O), juntamente com as razões atômicas H/C, O/C e o poder calorífico superior (PCS) presentes no bio-óleo estão apresentados na Tabela 11.

O teor de oxigênio foi calculado por diferença e desconsiderando os valores das cinzas, uma vez que, o conteúdo de cinzas em bio-óleos é geralmente baixo, variando de 0 - 0,2% [18,20]. Como apresentado na Tabela 11, o teor de oxigênio é relativamente alto, típico de bio-óleos derivados de biomassa lignocelulósica.

As razões H/C e O/C praticamente não foram alteradas com a mudança temperatura de pirólise e os resultados mostram valores muito próximos aos observados em combustíveis líquidos, tais como o diesel e a gasolina, que têm relação H/C de 1,5 a 2,0 e relação O/C próxima de zero [91], indicando sua aplicabilidade como biocombustível.

Tabela 11 – Composição elementar do bio-óleo obtido a partir da pirólise de esterco bovino em reator de cilindro rotativo.

Análise	Bio-óleo de esterco bovino			Bio-óleo de madeira*	Óleo combustível*
	400 °C	500 °C	600 °C		
Carbono (%)	59,79	50,34	52,00	54-58	85,0
Hidrogênio (%)	7,91	6,70	6,67	5,5-7,0	11,0
Nitrogênio (%)	2,88	3,71	4,04	0-0,2	0,3
Oxigênio ^a (%)	29,43	39,26	37,28	35-40	1,0
H/C	1,59	1,60	1,54	-	1,55
O/C	0,020	0,024	0,022	-	0,009
PCS (MJ kg ⁻¹)	27,10	21,35	22,10	16-19	40,0

^a Obtido por diferença, desconsiderando valores de cinzas.

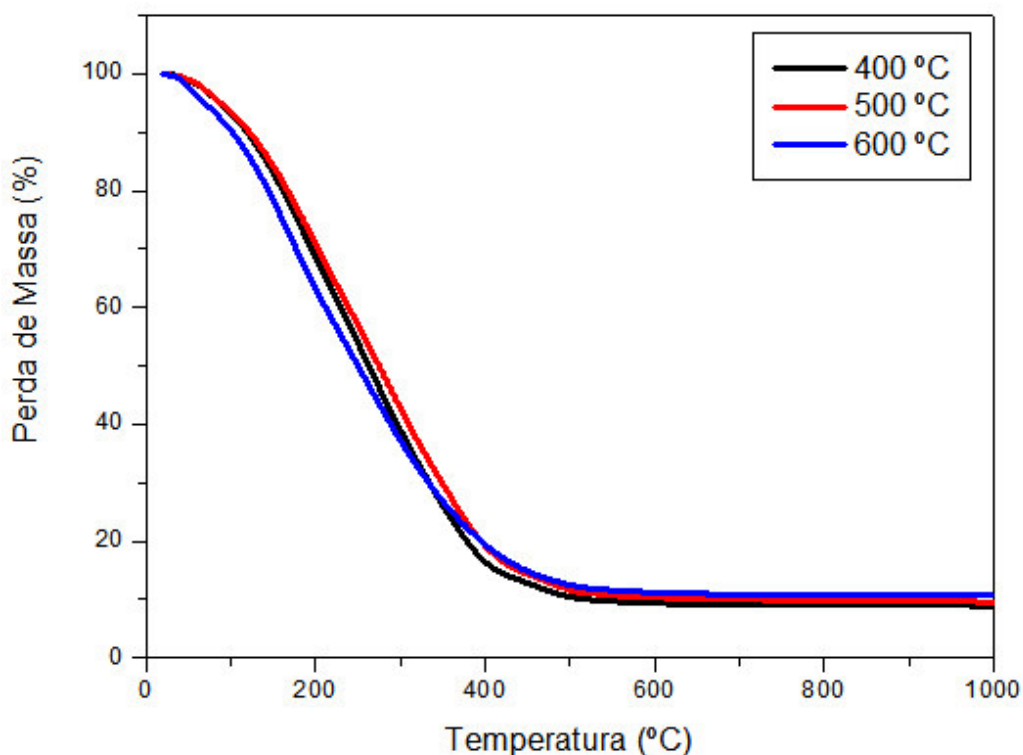
* Fonte: Czernik e Bridgwater (2004) [4]

A partir dos resultados da análise elementar foi possível calcular o poder calorífico superior (PCS) teórico das amostras de bio-óleo nas temperaturas de estudo. Observa-se que tais valores variaram de 21,35 – 27,10 MJ kg⁻¹ e foram maiores quando comparados com valores médios citados na literatura para amostras de bio-óleo (16 – 19 MJ kg⁻¹) [4]. Os resultados encontrados neste trabalho correspondem a mais da metade do poder calorífico do óleo derivado de petróleo (40 MJ kg⁻¹) e ficam bem próximos aos obtidos para o etanol (~30 MJ kg⁻¹). Outro aspecto que deve ser ressaltado é o aumento do poder calorífico de 12,04 MJ kg⁻¹ pertencente à biomassa para 27,10 MJ kg⁻¹ do bio-óleo produzido a 400 °C, isso demonstra as vantagens de converter a biomassa em bio-óleo, um produto que é fácil de transportar e mais energético. Fato este, que confirma o potencial do bio-óleo para o emprego como biocombustível.

4.3.1.2 Análise Termogravimétrica (TG)

A Figura 16 apresenta as curvas termogravimétricas do bio-óleo obtido por pirólise em reator de forno rotativo FRO 1100 da amostra de esterco bovino. Através da análise das curvas TG, pode-se verificar uma alta similaridade das características e tendências das curvas termogravimétricas.

Figura 16 – Curvas termogravimétricas (TG) do bio-óleo de esterco bovino.



O perfil das curvas apresenta decomposição até aproximadamente 500 °C e exibem um resíduo de 8,85%; 9,55% e 10,79% da massa inicial do bio-óleo obtido a 400, 500 e 600 °C, respectivamente. Este resíduo pode estar relacionado com a presença de carvão suspenso que foi produzido durante o processo de pirólise.

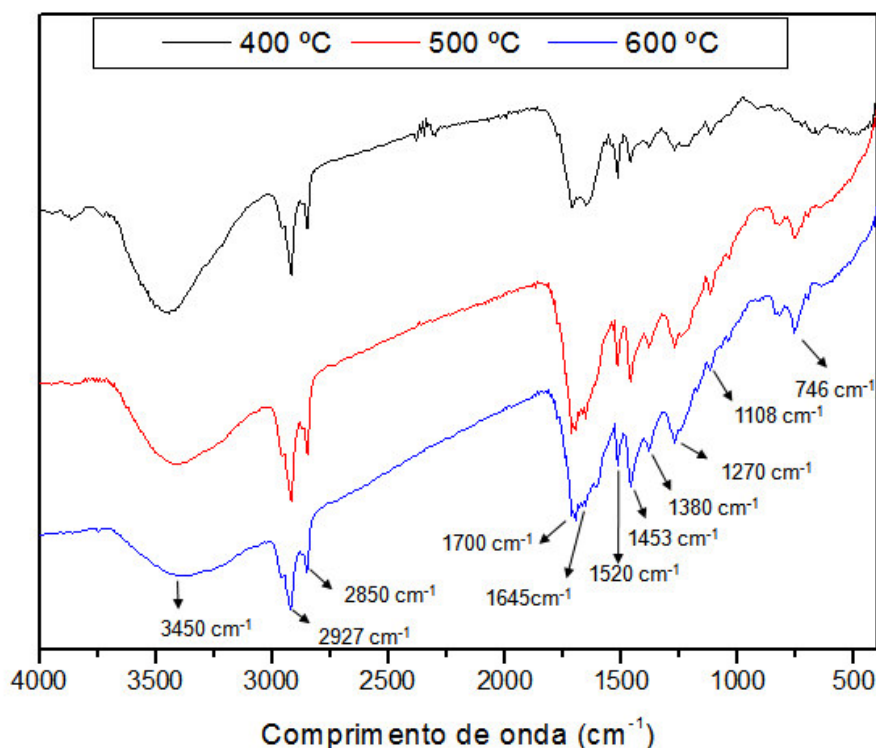
A perda de peso a 280 °C pode ser utilizada para estimar a percentagem bio-óleo que é analisada por GC/MS, já que é a temperatura máxima do forno. Considerando que a área entre 280 e 500 °C corresponde a compostos menos

voláteis e não analisados, conclui-se que mais de 50% dos compostos presentes no bio-óleo não foram analisados por GC/MS, mostrando um conteúdo relativamente alto de compostos com elevada massa molecular.

4.3.1.3 Espectroscopia na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

Como o bio-óleo é um produto da pirólise da biomassa, ele consiste em vários compostos de diferentes classes químicas. Neste trabalho, foi utilizada a FTIR para a identificação de grupos funcionais presentes no bio-óleo de esterco bovino. A Figura 17 apresenta o espectro de absorção na região do infravermelho do bio-óleo obtido através do processo de pirólise em reator de forno rotativo. De maneira geral, observam-se similaridades entre os perfis de todas as amostras analisadas, no entanto a intensidade das bandas varia.

Figura 17 – Espectro de FTIR do bio-óleo de esterco bovino.



Uma banda larga devido ao estiramento da ligação O-H centrada em 3450 cm^{-1} indica a presença de substâncias que possuem grupos hidroxila, como ácidos carboxílicos, fenóis e álcoois, como também pode ser um indício da presença de água no bio-óleo. Vibração de estiramento nesta região também pode ser atribuída à ligação N-H ligação de aminas e amidas. Esta banda está presente nas três amostras analisadas e com maior intensidade no bio-óleo produzido a $400\text{ }^{\circ}\text{C}$, indicando uma maior concentração de tais compostos.

A presença de grupos alifáticos é verificada em todos os espectros devido aos estiramentos assimétricos e simétricos, em 2927 e 2850 cm^{-1} , da ligação C-H de grupos CH_3 e CH_2 de carbono sp^3 , como também devido às deformações C-H na região de $1460\text{-}1380\text{ cm}^{-1}$ [82].

Bandas largas na região de $1700\text{-}1640\text{ cm}^{-1}$ apareceram no espectro de todos os bio-óleos. A absorção na região de 1700 cm^{-1} pode ser atribuível ao estiramento de ligação de grupos C=O de ácidos carboxílicos, enquanto que a banda em 1645 cm^{-1} foi atribuída ao estiramento C=O de amidas [92]. A presença de estiramento de ligação C=C em 1520 cm^{-1} poderia ser devido a anéis aromáticos ou piridínicos [92].

Podemos observar bandas referentes ao estiramento C-O na região de $1270\text{-}1220\text{ cm}^{-1}$, indicando a presença de fenóis; enquanto que a absorção em regiões de menores frequências, próximas a 1110 cm^{-1} , evidencia a presença de álcoois [82].

Bandas na região entre $900\text{-}690\text{ cm}^{-1}$ resultam em deformações fora do plano da ligação C-H de anéis aromáticos, indicando a presença de benzenos substituídos [82] nos bio-óleos produzidos a $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ e $600\text{ }^{\circ}\text{C}$.

4.3.1.4 Análise por Cromatografia Gasosa / Espectrômetro de Massas (GC/MS)

As soluções dos bio-óleos obtidos através da pirólise em micro e macroescala foram caracterizadas por GC/MS. Para tal, foi feita uma comparação do percentual relativo de cada composto, utilizando as mesmas condições de

análise e variando apenas a temperatura. Os valores percentuais relativos indicam as proporções dos compostos individuais no bio-óleo e não apresentam a concentração real destes compostos. Não se trata de uma quantificação, é uma avaliação comparativa e semi-quantitativa dos compostos encontrados.

A identificação dos compostos baseou-se na comparação com espectros de massas registrados nas espectrotecas Nist 05, Wiley 8 (WR10 e WR10R), considerando àqueles com índice de similaridade acima de 80%; como também através dos índices de retenção determinados a partir de cálculos via programação do software GCMSolution, utilizando um padrão de n-alcenos ($C_9 - C_{29}$).

Algumas substâncias não foram possíveis de ser identificadas por falta de similaridade com espectros padrões da espectroteca e aparecem na tabela como não identificadas. Isto se deve, possivelmente, a co-eluições de mais de um composto, levando a uma baixa relação de similaridade entre os espectros de massas dos analitos com aqueles presentes na espectroteca do equipamento.

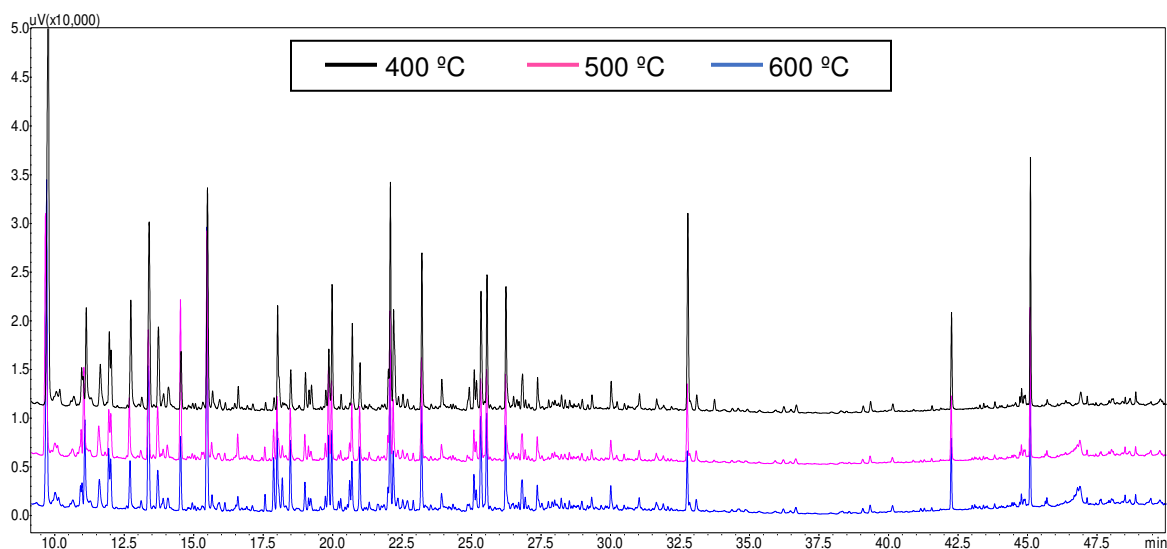
Os compostos que puderam ser tentativamente identificados, foram classificados de acordo com sua classe química. As funções mistas foram consideradas uma única vez, levando em consideração a função prioritária da nomenclatura oficial do composto; por exemplo: etoxi-fenol, classificado como fenol; hidroxí-aldeído, classificado como aldeído. Para os compostos que contém nitrogênio, foram considerados como nitrogenados, independente das outras funções presentes.

4.3.1.4.1 Micropirólise

A Figura 18 apresenta os cromatogramas das correntes totais de íons (TICC) resultantes das análises por GC/MS para as soluções derivatizadas de bio-óleo, conforme descrito no item 3.4.1.4, obtido por micropirólise em diferentes temperaturas. As análises foram realizadas em triplicata.

É possível observar que os três experimentos apresentaram similaridades, tanto nos perfis cromatográficos, quanto na composição química dos compostos majoritários. Os TICCs individuais das micropirólises nas três temperaturas analisadas estão demonstrados nos Apêndices III, IV e V.

Figura 18 – TICCs do bio-óleo de esterco bovino.



A integração dos picos para área relativa acima de 0,10% apresentou a detecção de 94, 109 e 123 compostos para as temperaturas de 400 °C, 500 °C e 600°C, respectivamente. Na Tabela 12 são mostrados o número de compostos detectados, excluindo picos derivados do solvente e do agente derivatizante, bem como o número e a área total dos compostos tentativamente identificados.

Tabela 12 – Área correspondente aos picos cromatográficos tentativamente identificados para o bio-óleo obtido do esterco bovino através da micropirólise.

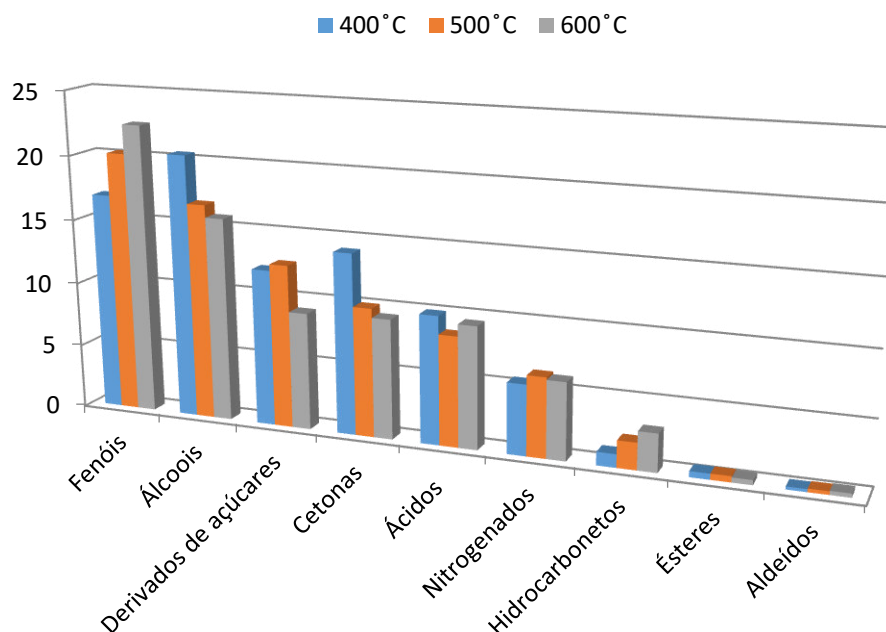
	Temperatura		
	400 °C	500 °C	600 °C
Nº de compostos detectados	94	109	123
Nº de compostos identificados	60	61	67
Área dos compostos tentativamente identificados	80,68%	77,22%	75,83%

Estes dados indicam que parte significativa dos cromatogramas foi elucidado, visto que mais de 75% da área cromatográfica percentual relativa foi tentativamente identificada.

A identificação tentativa dos compostos presentes no bio-óleo do esterco bovino analisados por GC/MS nas três temperaturas de estudo, juntamente com as áreas percentuais relativas e respectivas classes, pode ser visualizada na seção de Apêndices VI, VII e VIII.

Os compostos identificados no bio-óleo pertencem às classes químicas dos álcoois, fenóis, derivados de açúcares, cetonas, ácidos carboxílicos, compostos nitrogenados, hidrocarbonetos e ésteres e aldeídos em menor proporção. Esses dados podem ser melhor visualizados através da Figura 19. O gráfico foi construído considerando o percentual relativo da área de cada composto tentativamente identificado para cada classe química.

Figura 19 – Distribuição das classes dos compostos tentativamente identificados para o bio-óleo de esterco bovino obtido através da micropirólise.



A classe dos fenóis foi predominante nas amostras de bio-óleo do esterco bovino, seguida pela classe dos álcoois, derivados de açúcares e cetonas, respectivamente. Observa-se que com o incremento da temperatura, os fenóis foram aumentando, ao passo que, os compostos pertencentes à classe dos álcoois e das cetonas foram diminuindo. A presença de compostos fenólicos demonstra a contribuição da lignina para a composição química deste produto. Sabendo que a fração fenólica do alcatrão pode substituir o fenol petroquímico na formulação de resinas fenólicas em até 50% em massa [25], o bio-óleo produzido a 600 °C, o qual possui quantidade significativa de fenóis, apresenta potencial para utilização como fonte de matéria-prima industrial.

Os ácidos carboxílicos são a quinta classe em abundância menos de 10% em área relativa. Esse dado é interessante, visto que alto teor de ácidos em bio-óleos são responsáveis por causar problemas de corrosão.

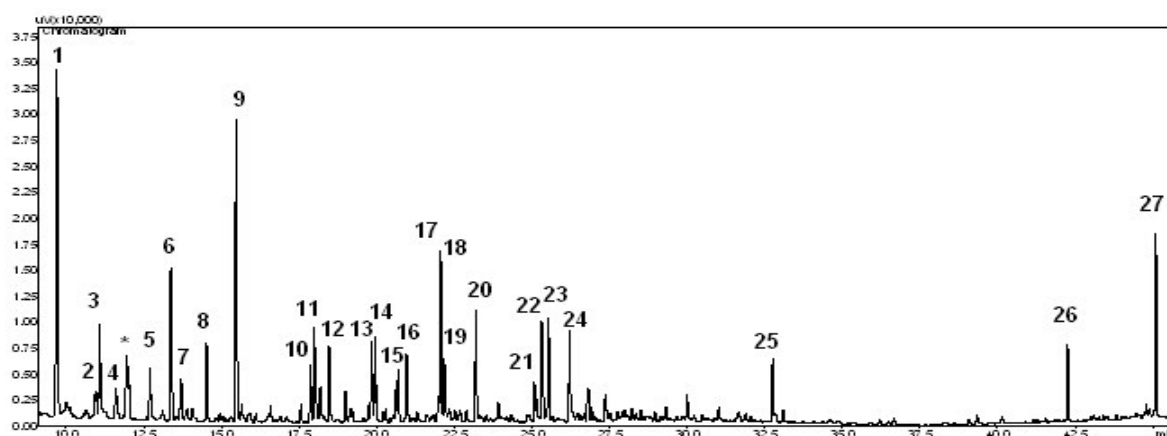
Foram encontrados poucos compostos que contém nitrogênio entre os líquidos pirolíticos, no qual sua geração está associada com a decomposição de proteínas [69]. Deve notar-se, ainda, que a presença de compostos nitrogenados no bio-óleo pode ser uma desvantagem para a sua utilização como combustíveis, devido as emissões de NO_x durante a combustão [93].

As classes de hidrocarbonetos, ésteres e aldeídos são formadas por uma área percentual pequena de compostos presentes nas amostras de bio-óleo.

Embora pouco abundantes, foram encontrados hidrocarbonetos presentes nas amostras de bio-óleo com área relativa de 1,04%, 2,10% e 2,97% para as temperaturas de 400 °C, 500 °C e 600 °C respectivamente. Quando realizada uma busca na espectroteca do equipamento, esta classe de compostos exibe o mesmo índice de similaridade para diferentes alcanos, já que apresentam o mesmo padrão de fragmentação no espectro de massas. Sendo assim, para a identificação desses compostos foi necessário injetar um padrão de n-alcanos (C₉ – C₂₉) e fazer uma comparação dos tempos de retenção dos compostos do padrão com os das amostras de bio-óleos. O TICC do padrão de n-alcanos encontra-se na seção de Apêndice IX.

Foram tentativamente identificados 27 compostos majoritários para o bio-óleo de esterco bovino nas três temperaturas de estudo, os quais foram analisados por GC/MS. Foram considerados majoritários os compostos que apresentaram área cromatográfica percentual relativa maior do que 1%, pelo menos para uma das temperaturas analisadas. Estes correspondem a 76,21%; 73,85% e 68,04% da área total das soluções de bio-óleo obtido nas temperaturas de 400 °C, 500 °C e 600 °C, respectivamente. Os picos de tais compostos estão representados na Figura 20.

Figura 20 – TICC da amostra de bio-óleo de esterco bovino a 600 °C.



* Pico derivado do solvente.

Na literatura são encontrados trabalhos que utilizaram a cromatografia gasosa para a caracterização de bio-óleo obtido pela pirólise de biomassas semelhantes à deste estudo. Xiu *et al.* [5] produziram e caracterizaram o bio-óleo obtido a partir da pirólise do esterco suíno através da técnica GC/MS, identificando tentativamente 20 compostos. Calderón *et al.* [32] analisaram o bio-óleo de esterco bovino incubado em solo e encontraram 35 compostos.

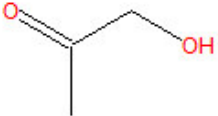
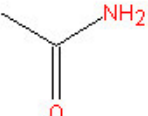
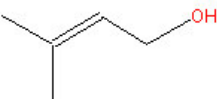
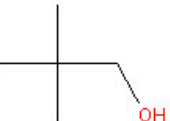

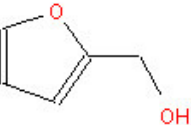
Também são encontrados relatos sobre a obtenção de bio-óleo a partir do processo de pirólise de resíduos agrícolas, como também a caracterização empregando a cromatografia gasosa. Migliorini *et al.* [94] efetuaram a caracterização do bio-óleo obtido do caroço de pêssego através da técnica 1D-GC/MS e identificaram tentativamente 51 compostos. De forma semelhante, Kim

et al. [89], analisaram o bio-óleo da casca da semente de palma e encontraram 23 compostos. Tsai *et al.* [95] analisaram bio-óleos provenientes de resíduos agrícolas (palha de arroz, bagaço de cana e casca de coco) por GC/MS e encontraram 24 compostos.

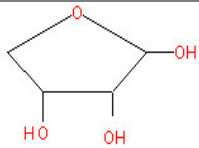
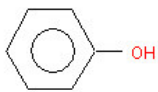
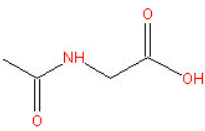
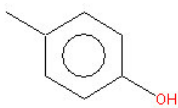
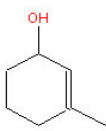
Ao analisar os cromatogramas gerados a partir da pirólise do esterco bovino, verificou-se que a hidroxipropanona foi o composto majoritário obtido para as três soluções de bio-óleo produzidas, representando 14,03%; 9,99% e 9,30% da área percentual relativa para as temperaturas de 400, 500 e 600 °C, respectivamente. Sfetsas *et al.* [96] identificaram a hidroxipropanona como um dos compostos majoritários presente nos três diferentes bio-óleos analisados. Em outra análise quantitativa desenvolvida por Demirbas [97], o maior rendimento de hidroxipropanona obtido em bio-óleo foi equivalente a 13,5% em peso.

A Tabela 13 apresenta o nome do composto, o tempo de retenção, bem como a área e a fórmula estrutural dos compostos majoritários encontrados nas soluções de bio-óleo de esterco bovino produzido através do processo de micropirólise.

Tabela 13 – Compostos majoritários encontrados nas soluções de bio-óleo de esterco bovino obtido através da micropirólise.

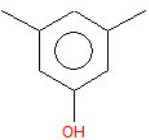
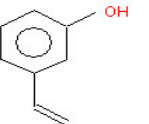
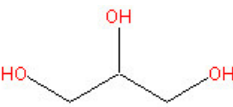
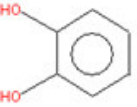
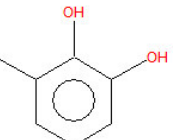
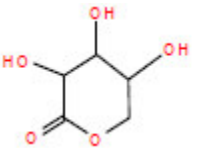
Pico	Composto	400°C		500°C		600°C		Estrutura
		t _{R(min)}	Área relativa (%)	t _{R(min)}	Área relativa (%)	t _{R(min)}	Área relativa (%)	
1	Hidroxipropanona	9,727	14,03	9,620	9,99	9,663	9,30	
2	Não identificado	10,924	1,23	10,903	0,83	10,937	0,65	-
3	Acetamida	11,088	2,54	11,003	3,06	11,039	2,67	
4	Prenol	11,593	1,37	11,538	1,28	11,558	1,16	
5	Álcool neopentílico	12,693	2,82	12,637	1,85	12,664	1,51	
6	Etileno glicol	13,351	5,51	13,321	4,84	13,323	5,05	
7	2-furano-metanol	13,684	2,24	13,656	1,68	13,660	1,21	

Continua...

8	D-eritro-tetrofuranose	14,497	1,45	14,478	4,73	14,480	2,05	
9	Fenol	15,451	4,51	15,429	5,29	15,431	5,95	
10	<i>o</i> -Cresol	17,845	0,19	17,827	0,70	17,830	1,12	
11	N-acetilglicina	17,974	2,13	17,948	1,72	17,958	2,06	
12	<i>p</i> -Cresol	18,445	0,68	18,427	1,36	18,431	1,59	
13	Não identificado	19,818	1,66	19,803	3,23	19,806	2,43	-
14	3-metil-ciclo-hex-2-enol	19,932	2,12	19,911	2,07	19,916	1,84	
15	Guaiacol	20,659	1,55	20,641	1,50	20,646	1,21	

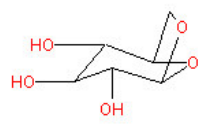

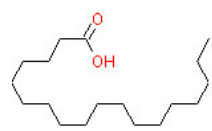
Continua...

...continuação da Tabela 13.

16	Xilenol	20,938	0,90	20,922	1,42	20,926	1,54	
17	3-vinil-fenol	22,030	3,47	22,011	3,32	22,016	3,32	
18	Glicerol	22,147	2,10	22,130	1,83	22,133	1,72	
19	Não identificado	22,175	1,07	22,160	0,47	22,165	0,27	-
20	Benzenodiol	23,164	3,32	23,150	3,08	23,152	3,01	
21	3-metil-benzenodiol	25,047	0,85	25,033	0,95	25,036	1,05	
22	Não identificado	25,288	2,22	25,275	2,33	25,278	2,18	-
23	Ácido arabinoico	25,505	3,67	25,490	3,85	25,493	3,88	

Continua...

...continuação da Tabela 13.

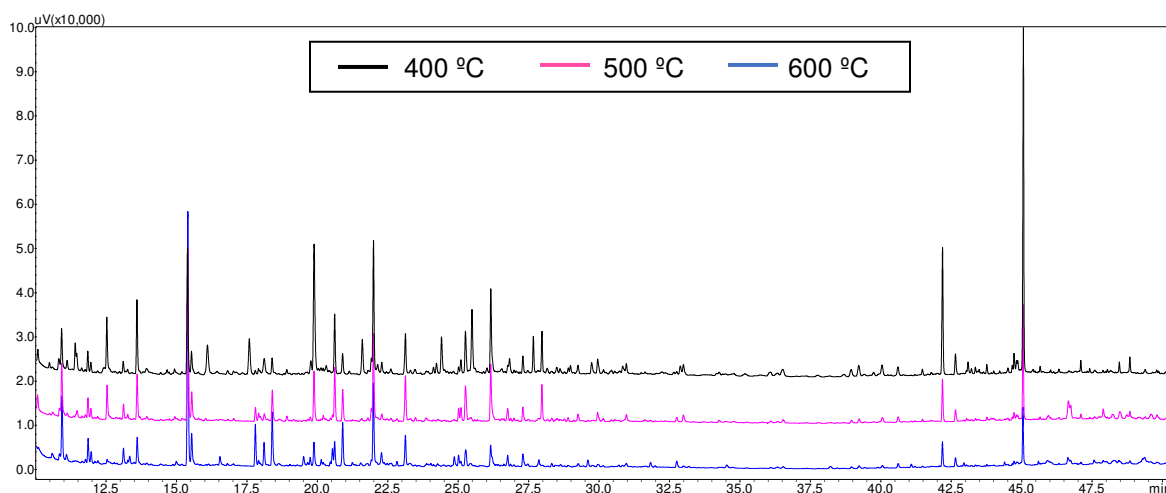
24	Não identificado	26,187	2,53	26,172	3,13	26,174	2,65	-
25	Levoglucosano	32,732	6,21	32,707	3,72	32,709	2,69	
26	Ácido Palmítico	42,219	1,80	42,206	1,77	42,208	1,85	
27	Ácido Esteárico	45,057	4,04	45,045	3,85	45,047	4,08	
% Área total		76,21		73,85		68,04		
% Área dos compostos tentativamente identificados		67,50		63,86		59,86		
% Área dos compostos não identificados		8,71		9,99		8,18		

Dados em função dos compostos na forma silanizada

4.3.1.4.2 Pirólise em macroescala

A Figura 21 apresenta os cromatogramas das correntes totais de íons (TICC) resultantes das análises por GC/MS para as soluções de bio-óleo derivatizadas, conforme descrito no item 3.4.1.4, obtido por pirólise em forno rotativo FRO 1100 em diferentes temperaturas.

Figura 21 – TICCs do bio-óleo de esterco bovino obtido por pirólise em forno rotativo FRO 1100.



É possível observar que os três experimentos apresentaram similaridades com relação aos perfis cromatográficos. Os TICCs individuais das pirólises em *scale-up* nas três temperaturas analisadas estão demonstrados nos Apêndices X, XI e XII.

A integração dos picos para área relativa acima de 0,10% apresentou a detecção de 118, 143 e 122 compostos para as temperaturas de 400 °C, 500 °C e 600 °C, respectivamente. Na Tabela 14 são mostrados o número de compostos detectados, excluindo picos derivados do solvente e do agente derivatizante, bem como o número e a área total dos compostos tentativamente identificados.

Tabela 14 – Área correspondente aos picos cromatográficos tentativamente identificados para o bio-óleo obtido de esterco bovino através da pirólise em *scale-up*.

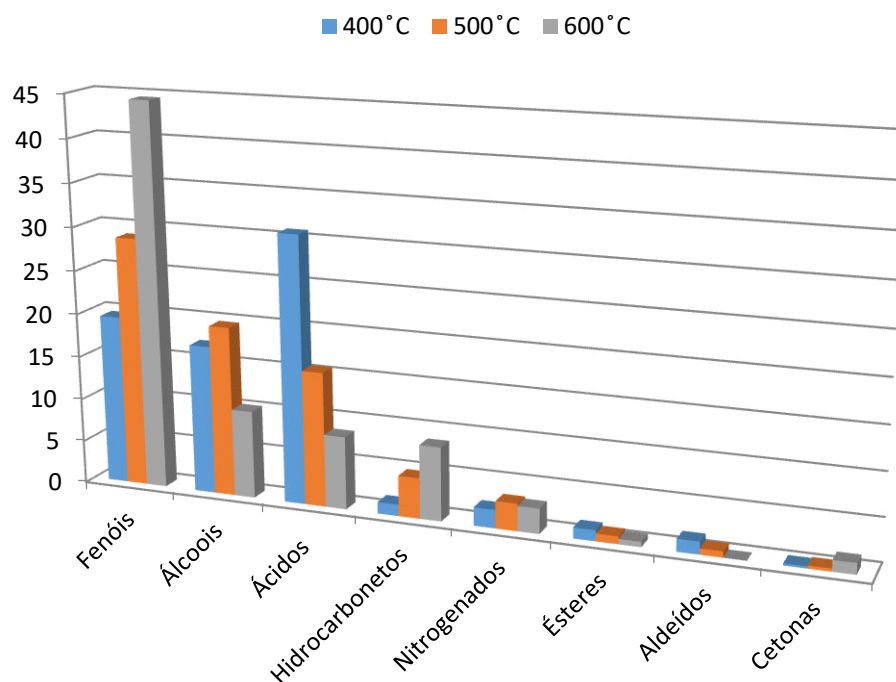
	Temperatura		
	400 °C	500 °C	600 °C
Nº de compostos detectados	118	143	122
Nº de compostos identificados	73	82	67
Área dos compostos tentativamente identificados	74,01%	73,81%	76,43%

Verifica-se que mais de 73% do total de compostos detectados foram tentativamente identificados por comparação dos espectros de massas e/ou dos índices de retenção. O bio-óleo gerado a 500 °C mostrou-se mais complexo em relação ao número de compostos (143 compostos detectados), fato que pode ser explicado devido às reações de decomposição que são favorecidas nesta temperatura, conforme evidenciado pela análise termogravimétrica da biomassa em estudo (Figura 12).

A relação dos compostos presentes no bio-óleo do esterco bovino identificados tentativamente por comparação de espectro e/ou por índice de retenção, analisados por GC/MS nas três temperaturas de estudo, juntamente com as áreas percentuais relativas e respectivas classes, pode ser visualizada na seção de Apêndices XIII, XIV e XV.

A análise revelou compostos distribuídos em oito classes químicas diferentes: fenóis, ácidos carboxílicos, álcoois, hidrocarbonetos, compostos nitrogenados, ésteres, aldeídos e cetona. Esses dados podem ser melhor visualizados através da Figura 22. O gráfico foi construído considerando o percentual relativo da área de cada composto tentativamente identificado para cada classe química.

Figura 22 – Distribuição das classes dos compostos tentativamente identificados para o bio-óleo de esterco bovino obtido através da pirólise em *scale-up*.



De maneira geral, a classe dos fenóis foi predominante nas amostras de bio-óleo do esterco bovino, seguida pela classe de ácidos e álcoois. Observa-se que os dados correspondentes para os ácidos carboxílicos mostram uma diminuição com a temperatura, enquanto que os compostos pertencentes à classe dos fenóis foram aumentando. Essa tendência já era esperada, uma vez que a lignina decompõe-se em altas temperaturas por apresentar uma estrutura complexa altamente aromática, proporcionando a formação de compostos fenólicos no bio-óleo obtido em temperaturas maiores. Estes dados confirmaram as análises realizadas por infravermelho.

Os hidrocarbonetos foram encontrados em maior proporção no bio-óleo produzido a 600 °C. Esses compostos podem ter sido formados a partir de reações de descarboxilação dos ácidos graxos com o aumento da temperatura [50]. As classes dos compostos nitrogenados, ésteres, aldeídos e cetonas são

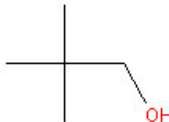
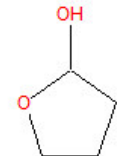
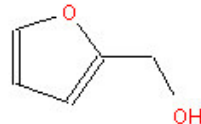
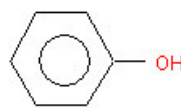
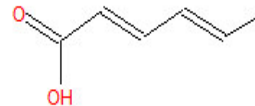
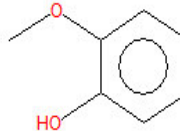
formados por uma área percentual pequena de compostos presentes nas soluções do bio-óleo.

Da totalidade de compostos tentativamente identificados através da GC/MS, 29 podem ser considerados majoritários, uma vez que apresentaram área cromatográfica percentual relativa maior do que 1%, pelo menos para uma das temperaturas analisadas. Estes correspondem a aproximadamente 60% da área total das soluções do bio-óleo obtido nas temperaturas de estudo.

Os componentes majoritários são o ácido esteárico, representando 13,11% da área percentual relativa da solução de bio-óleo produzido a 400 °C e o fenol com 8,79% e 16,73% das soluções de bio-óleo obtido a 500 e 600 °C, respectivamente.

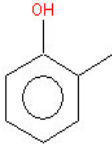
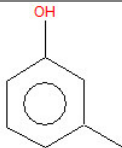
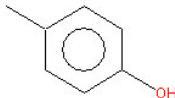
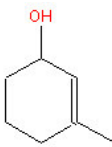
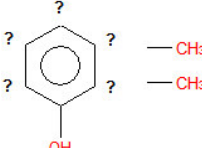
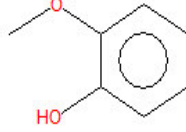
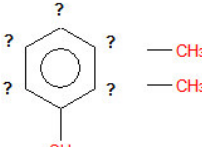
A Tabela 15 apresenta o nome do composto, o tempo e o índice de retenção, bem como a área e a fórmula estrutural dos compostos majoritários encontrados nas soluções de bio-óleo do esterco bovino obtido a partir do processo de pirólise em *scale-up*.

Tabela 15 – Compostos majoritários para o bio-óleo de esterco bovino obtido através da pirólise em macroescala.

Pico	Composto	400 °C			500 °C			600 °C			Estrutura
		tR (min)	IR	Área Relativa (%)	tR (min)	IR	Área Relativa (%)	tR (min)	IR	Área Relativa (%)	
1	Álcool neopentílico	12,478	969	2,01	12,487	969	2,59	12,488	969	0,76	
2	Tetrahydro-2-furanol	13,058	986	0,52	13,069	986	1,12	13,068	986	1,59	
3	2-furano-metanol	13,548	1000	2,65	13,554	1000	2,81	13,556	1000	2,36	
4	Fenol	15,342	1056	3,86	15,351	1056	8,79	15,355	1057	16,73	
5	Ácido hexa-2,4-dienoico	16,047	1078	1,72	--	--	--	--	--	--	
6	Guaiacol (isômero 1)	17,534	1127	1,73	--	--	--	--	--	--	

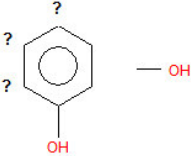
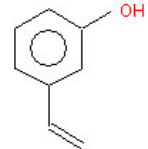
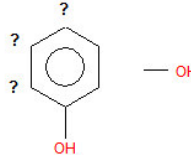
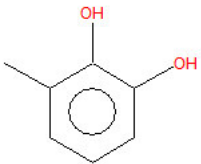
Continua...

...continuação da Tabela 15.

7	<i>o</i> -Cresol	17,745	1134	0,11	17,751	1134	0,74	17,749	1134	2,83	
8	<i>m</i> -Cresol	--	--	--	18,064	1144	0,60	18,058	1144	1,76	
9	<i>p</i> -Cresol	18,343	1154	0,63	18,351	1154	1,85	18,349	1154	4,04	
10	3-metil-ciclo-hex-2-enol	19,833	1205	5,56	19,832	1205	3,18	19,829	1205	1,98	
11	Xilenol (isômero 1)	--	--	--	20,487	1229	0,40	20,485	1229	1,29	
12	Guaiacol (isômero 2)	20,564	1232	2,26	20,568	1232	3,16	20,564	1232	1,87	
13	Xilenol (isômero 2)	20,846	1242	0,88	20,850	1242	2,00	20,848	1242	3,44	

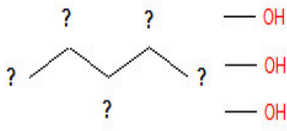

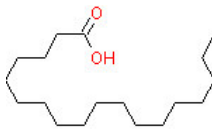
Continua...

...continuação da Tabela 15.

14	Benzenodiol (isômero 1)	21,546	1267	1,87	--	--	--	--	--	--	
15	3-vinil-fenol	21,943	1282	4,56	21,941	1282	5,05	21,939	1282	6,18	
16	Benzenodiol (isômero 2)	23,076	1325	1,93	23,077	1325	3,47	23,075	1325	3,08	
17	Não identificado	24,355	--	1,95	--	--	--	--	--	--	--
18	3-metil-catecol	24,962	1398	0,33	24,963	1398	0,90	24,962	1398	1,10	
19	Não identificado	25,205	--	1,57	25,206	--	2,55	25,218	--	1,58	--
20	Não identificado	25,438	--	3,15	--	--	--	--	--	--	--

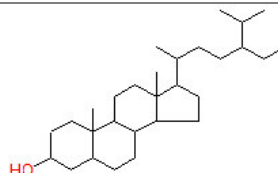

Continua...

...continuação da Tabela 15.

21	Não identificado	26,107	--	3,19	26,104	--	3,55	26,099	--	1,87	--	
22	Não identificado	27,244	--	0,94	27,243	--	1,25	27,244	--	1,45	--	
23	Pentanotriol (isômero 1)	27,617	1508	1,98	--	--	--	--	--	--	--	
24	Pentanotriol (isômero 2)	27,922	1522	2,14	27,920	1522	3,10	--	--	--	--	
25	Ácido palmítico	42,141	2053	5,32	42,138	2053	2,48	42,135	2053	1,96	--	
26	Ácido esteárico	45,010	2250	13,11	44,997	2249	6,23	44,994	2248	4,30	--	

Continua...

...continuação da Tabela 15.

27	24-etil-copostranol	--	--	--	50,990	2849	1,16	50,988	2848	0,35	
28	Não identificado	--	--	--	51,157	--	1,11	51,157	--	0,20	--
29	Triacontano ramificado	--	--	--	51,929	2925	1,36	51,927	2925	0,87	
% Área total				63,97		59,45		61,59			
% Área dos compostos tentativamente identificados				53,17		50,99		56,49			
% Área dos compostos não identificados				10,80		8,46		5,10			

-- Área relativa inferior a 0,1% ou não detectada. *Dados em função dos compostos na forma silanizada

4.3.1.4.3 Comparação entre as unidades de pirólises

A partir da análise cromatográfica das soluções de bio-óleo produzido através dos processos de micropirólise (MPI) e pirólise em reator de forno rotativo (FRO), foi possível observar que, de modo geral, o bio-óleo de esterco bovino tem como principal característica a presença de compostos hidroxilados, sendo os fenóis, álcoois e ácidos carboxílicos as classes majoritárias.

A Tabela 16 mostra a distribuição das classes de compostos tentativamente identificados para o bio-óleo de esterco bovino comparando as duas unidades de pirólise nas três temperaturas de estudo.

Tabela 16 – Distribuição das classes químicas.

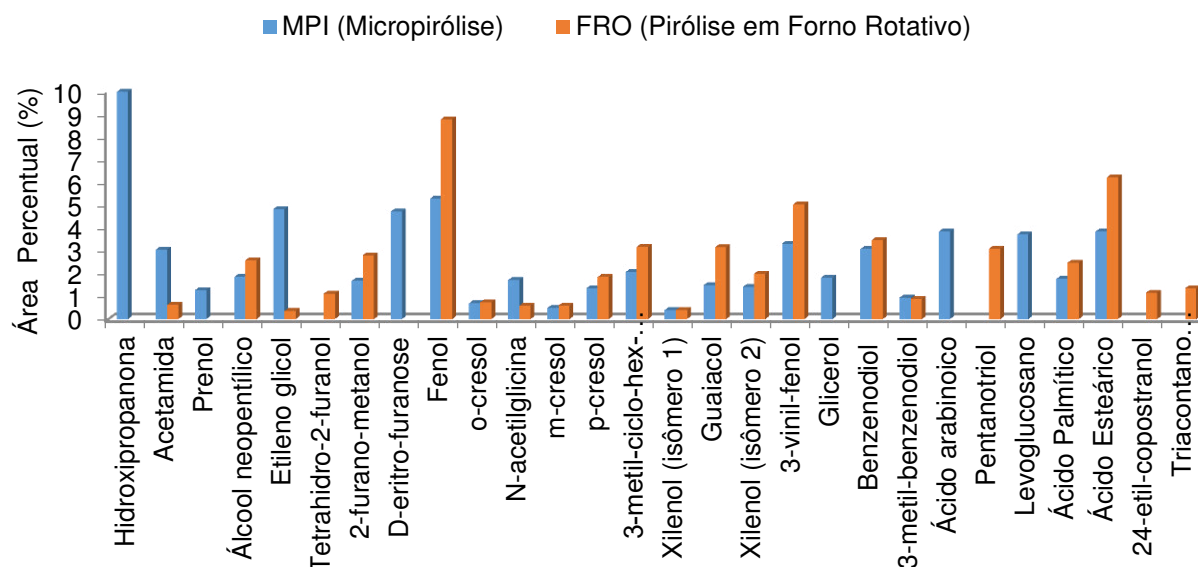
Classes Químicas	400 °C		500 °C		600 °C	
	MPI	FRO	MPI	FRO	MPI	FRO
	Área (%)		Área (%)		Área (%)	
Fenóis	16,89	19,57	20,21	28,83	22,48	44,44
Álcoois	20,43	17,18	16,75	19,62	15,8	10,16
Ácidos	9,95	30,83	8,56	15,55	9,48	8,45
Cetonas	14,03	0,23	9,99	0,35	9,30	1,29
Derivados de Açúcares	12,14	--	12,65	--	9,09	--
Hidrocarbonetos	1,04	1,33	2,10	4,70	2,97	8,55
Nitrogenados	5,51	2,13	6,22	3,16	6,02	2,91
Ésteres	0,46	1,27	0,47	0,89	0,38	0,60
Aldeídos	0,23	1,46	0,27	0,70	0,31	--

Ambas as unidades de pirólise apresentaram em comum compostos das seguintes classes químicas: os fenóis, álcoois, ácidos carboxílicos, cetonas, hidrocarbonetos, compostos nitrogenados, ésteres e aldeídos; a exceção dos derivados de açúcares, identificados apenas na micropirólise (MPI).

Considerando que na temperatura de 500 °C obteve-se um maior rendimento de produtos líquidos, foi feita uma comparação das áreas percentuais

dos compostos majoritários tentativamente identificados nas soluções de bio-óleo produzido, nesta temperatura, das duas unidades de pirólise em estudo. A Figura 23 apresenta a distribuição destas áreas percentuais.

Figura 23 - Distribuição das áreas percentuais dos compostos majoritários tentativamente identificados nas amostras de bio-óleo obtido a 500°C.



Dos 28 compostos majoritários tentativamente identificados a 500 °C, 18 são comuns para ambos processos de pirólise. Ao analisar a Figura 23, verifica-se que o composto majoritário presente no bio-óleo obtido a 500 °C foi a hidroxipropanona, uma cetona típica de bio-óleos, considerada como sendo largamente produzida pela pirólise de celulose [98]. Este composto representa 9,99% da área relativa total e foi identificado no bio-óleo obtido a partir da micropirólise (MPI). A presença da hidroxipropanona, inicialmente não confirmada no bio-óleo obtido por pirólise em forno rotativo (FRO), em função das condições do método de análise, foi posteriormente confirmada empregando condições otimizadas em outro equipamento, o qual, através de uma coluna de fase estacionária polar, a qual eliminou a necessidade de derivatização do bio-óleo, confirmou a presença da hidroxipropanona como composto majoritário para o bio-óleo obtido por FRO. A presença deste composto possibilita a valorização do bio-óleo de esterco bovino, visto que, a hidroxipropanona pode produzir outros

subprodutos. Wang *et al.* [99] produziram hidrogênio via reforma catalítica de três compostos presentes em bio-óleos, dentre eles a hidroxipropanona, a qual atingiu a melhor conversão, equivalente a 98,7%, com o rendimento de 97,2% de hidrogênio na temperatura de 700 °C. Wang *et al.* [98] utilizaram a técnica de craqueamento catalítico em reator de leito fixo para a produção da bio-gasolina. Esta foi produzida a partir da adição de etanol a hidroxipropanona com concentrações equivalentes a 0, 30%, 50%, 70% e 100%. Os resultados mostraram que a concentração de 50% de hidroxipropanona foi adequada para a produção da fase oleosa de alta qualidade, a qual continha um teor de hidrocarbonetos de 100%, e principalmente, com um número de carbonos de 7 a 10, os quais são componentes importantes na gasolina comercial.

De maneira geral, os compostos fenólicos foram majoritários (Tabela 16), sendo o fenol o composto obtido em maior quantidade para a pirólise FRO em 500 °C, com uma área percentual de 8,79%. A presença de quantidade significativa de fenol no bio-óleo é de grande interesse, porque o uso de fenol a partir do bio-óleo é uma alternativa para o fenol derivado do petróleo [89]. Este é um produto químico relativamente caro [100] e é extremamente interessante para a produção de novos bio-plásticos sintéticos, resinas de fenol-formaldeído ou epóxi, materiais de poliuretano, etc [101]. O fenol também aparece como o segundo composto mais abundante no bio-óleo obtidos através do processo de micropirólise a 500 °C, representando 5,29% da área total.

É interessante destacar que a presença do levoglucosano foi observada somente no bio-óleo obtido através da micropirólise. Este fato é interessante, pois a ausência deste composto nas amostras de bio-óleo obtidas por pirólise em *scale-up* indica que ocorreu a decomposição completa da matéria-prima, enquanto que na micropirólise a biomassa não tenha sido totalmente decomposta; uma vez tal composto é um indicador de queima parcial de biomassas lignocelulósicas [102].

Estas distinções de composição podem estar associadas a dois fatores: primeiro na micropirólise a biomassa é aquecida da temperatura ambiente até a temperatura desejada, já na pirólise em *scale-up*, a biomassa é introduzida

quando atinge a temperatura desejada; e segundo, na micropirólise foi considerado bio-óleo, a fração aquosa + a fração orgânica e, na pirólise em *scale-up* somente a fase orgânica foi considerada como bio-óleo.

De maneira geral, a composição o bio-óleo de esterco bovino é uma mistura de compostos provenientes de reações de fragmentação e despolimerização dos três componentes fundamentais da biomassa de origem: hemicelulose, celulose e lignina. A partir da análise de tal composição, pode-se concluir que esse óleo pode ser refinado para produtos químicos de alto valor adicional; por outro lado, também pode ser utilizado como uma alternativa aos combustíveis fósseis.

4.3.2 Caracterização do biocarvão

A compreensão das propriedades físico-químicas do biocarvão é crucial para o seu possível uso agrônomo e ambiental. Sendo assim, a seguir estão apresentados os resultados da caracterização do biocarvão obtido através do processo de pirólise em reator de forno rotativo FRO 1100 com o intuito de avaliar suas propriedades em função da variação da temperatura de pirólise.

4.3.2.1 Análise Imediata

A média dos teores de umidade, voláteis, cinzas e carbono fixo para o biocarvão produzido estão apresentados na Tabela 17.

Tabela 17 – Análise imediata do biocarvão de esterco bovino.

Análise	400 °C	500 °C	600 °C
Umidade (%)	0,91	0,69	0,18
Voláteis (%)	34,68	25,15	18,87
Cinzas (%)	26,24	31,51	41,71
Carbono Fixo* (%)	38,17	42,65	39,24

* Calculado por diferença.

Observa-se que em todos os biocarvões produzidos o teor de umidade foi menor do que 1% e apresentaram um decréscimo com o aumento da temperatura. Como esperado, possuíram valores menores do que a biomassa de origem (9,65%), evidenciando a ocorrência de reações de desidratação durante o processo de pirólise.

O teor de voláteis seguiu o mesmo padrão, à medida que a temperatura de pirólise aumentou, a porção de voláteis diminuiu de 34,68% em 400 °C para 18,87% em 600 °C. O material volátil é uma propriedade que dá uma medida relativa da porção da massa (material lábil) do material original que é perdida a altas temperaturas [103]. Por esse motivo, com o incremento da temperatura compostos voláteis vão sendo liberados, resultando em um menor conteúdo desses materiais no biocarvão.

Com relação ao teor de cinzas, observaram-se aumentos progressivos à medida que a temperatura de pirólise aumentou, variando de 26,24% em 400 °C para 41,71% em 600 °C. O teor de cinzas presente em biocarvão derivado de esterco varia em função da composição da matéria-prima, sendo maior quanto mais elevada a quantidade de nutrientes presentes [52]. O aumento do teor de cinzas deve resultar da concentração de minerais resultantes da perda de matéria orgânica com o aumento da temperatura.

O carbono fixo é o componente estável na sua forma mais resistente que permanece no biocarvão após a pirólise [103]. Com o aumento da temperatura, o teor de carbono fixo variou de forma diferente: aumentou com o incremento da temperatura até 500 °C e possuiu uma leve queda a 600 °C. Este fato pode ser justificado pelo aumento do teor de cinzas em temperaturas elevadas, o que pode dificultar a produção de formas de carbono aromáticas [53].

4.3.2.2 Densidade Aparente

Os valores médios da densidade aparente do biocarvão nas três temperaturas de estudo juntamente com seus respectivos desvios padrões estão representados na Tabela 18.

Tabela 18 – Análise da densidade aparente do biocarvão de esterco bovino.

	400 °C	500 °C	600 °C
Densidade (g. cm⁻³)	0,3933 ± 0,012	0,3656 ± 0,006	0,3428 ± 0,005

n=3.

Pastor-Villegas *et al.* [104] encontraram valores de densidades aparentes de biocarvões de diferentes tipos de madeira processadas que variavam de 0,30 – 0,43 g cm⁻³. Observa-se que a densidade aparente encontrada para o biocarvão de esterco bovino encontra-se nesta faixa (conforme mostrada na Tabela 18), e diminui continuamente com o aumento de temperatura de pirólise.

Tem sido conhecido que o biocarvão, por ser um material de densidade relativamente baixa, ajuda a diminuir a densidade aparente de solos argilosos, aumentando a drenagem, a aeração e a penetração da raiz; desta forma, o biocarvão aumenta a capacidade desses solos de reter água e nutrientes [55].

4.3.2.3 Medidas de pH

Em relação aos resultados mostrados na Tabela 19, observa-se que o biocarvão apresentou pH alcalino e que a pirólise resultou em um aumento desses valores com a elevação da temperatura. A temperatura de pirólise influencia o índice pH, pois a medida que a temperatura se eleva os grupos ácidos presentes são liberados tornando os produtos mais alcalinos [59].

Tabela 19 – Valores dos pH da matéria-prima e do biocarvão produzido em três temperaturas de pirólise.

	Biomassa	400 °C	500 °C	600 °C
pH	8,4	8,7	9,5	10,3

Enders *et al.* [53] observaram correlações entre o pH e o teor de cinzas. Segundo eles, os biocarvões com alto conteúdo de cinzas produzidos a partir de

resíduos, mostraram aumento de pH com um aumento concomitante no teor de cinzas. O produto sólido, obtido neste trabalho, também apresentou a mesma correlação.

Os resultados obtidos sugerem que o biocarvão obtido através da pirólise do esterco bovino pode ser adequado para corrigir o pH de solos, visto que os solos brasileiros são geralmente ácidos, levando a necessidade de se utilizar calcário para neutralizar sua acidez.

4.3.2.4 Análise Elementar

A média das composições elementares de carbono (C), hidrogênio (H), nitrogênio (N) e oxigênio (O), corrigido quanto ao teor de cinzas, juntamente com as razões atômicas H/C, O/C e o poder calorífico superior (PCS) presentes no biocarvão estão apresentados na Tabela 20.

Tabela 20 – Composição elementar do biocarvão obtido da pirólise de esterco bovino em reator de cilindro rotativo.

Análise	400 °C	500 °C	600 °C
Carbono (%)	25,78	22,04	18,56
Hidrogênio (%)	2,70	1,82	0,86
Nitrogênio (%)	1,65	1,31	0,92
Oxigênio ^a (%)	43,63	43,32	37,94
H/C	1,26	0,99	0,56
O/C	1,27	1,47	1,53
PCS (MJ kg ⁻¹)	7,09	4,68	2,68

^a Obtido por diferença.

A quantidade de carbono no biocarvão produzido foi comparável ao seu precursor, conforme demonstrado na Tabela 5, e encontra-se abaixo dos obtidos para outros biocarvões [105-108]. Verifica-se que o teor de carbono mostra uma diminuição com o incremento da temperatura de pirólise, o que é indicativo do aumento da estabilidade do biocarvão causado por um rearranjo progressivo das estruturas orgânicas em estruturas recém-sintetizadas de alta estabilidade durante a pirólise [109]. Este fato também foi observado no trabalho de Cimò *et al.* [110], para biocarvões de esterco de frango.

Os teores de hidrogênio e nitrogênio, da mesma forma, apresentaram redução de valores com a elevação da temperatura. As perdas de nitrogênio podem ter sido devido à emissão de amônia e outros compostos orgânicos voláteis contendo N durante a pirólise [111]. Sendo assim, para fins de nutrição da planta, é melhor utilizar o biocarvão produzido a uma temperatura mais baixa, pois contém um maior teor nitrogênio, que é utilizado para melhoramento do solo.

O biocarvão exibiu alto conteúdo de oxigênio, que foi diminuindo com o aumento da temperatura de pirólise. Tais reduções nas concentrações elementares indicam que a pirólise pode ser descrita como um processo de desidratação, descarboxilação e condensação [112].

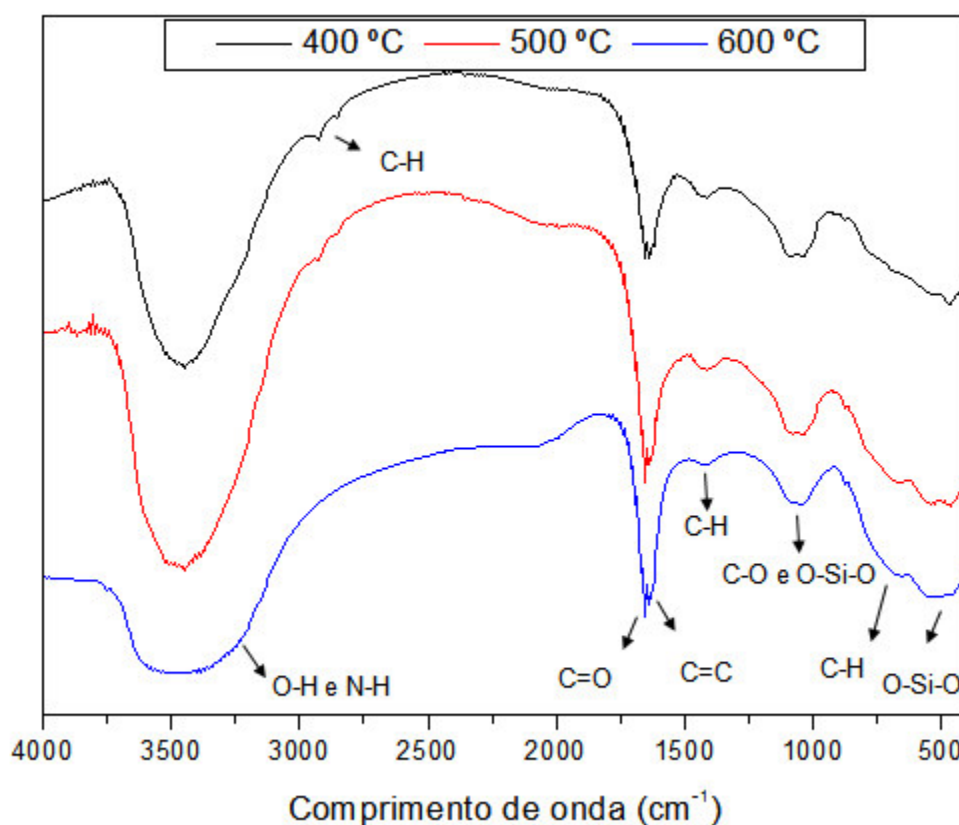
As análises elementares mostraram uma redução em razões H/C, indicando um aumento do grau de aromaticidade do biocarvão formado a 600 °C e, conseqüentemente, maior resistência à degradação em comparação com as matérias-primas iniciais (Tabela 5). Altas razões O/C sugerem um maior grau de estruturas oxigenadas nos biocarvões, demonstrando que, apesar do aumento da temperatura, as amostras ainda possuem certa reatividade.

Verifica-se que o conteúdo energético do biocarvão foi inferior a sua biomassa de origem, o que pode estar relacionado à quebra de grande parte das moléculas orgânicas com o conseqüente aumento do teor de cinzas encontrado no biocarvão (Tabela 17), como também da baixa concentração de carbono presente neste produto sólido.

4.3.2.5 Espectroscopia na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

O espectro FTIR do biocarvão obtido através do processo de pirólise em forno rotativo FRO 1100 é apresentado na Figura 24. Comparando-se o espectro do biocarvão obtido com o da matéria-prima inicial (Figura 13), observa-se que os grupos funcionais são similares, no entanto apresentam bandas menos significativas, mostrando que a pirólise provocou a remoção e/ou conversão de grupos funcionais orgânicos.

Figura 24 – Espectros de FTIR do biocarvão obtido por pirólise em *scale up*.



A banda larga centrada em 3470 cm⁻¹ foi atribuída à vibração de estiramento da ligação O-H de grupos funcionais contendo hidroxila, como

também de moléculas de água presentes no material. Conforme observado no espectro de FTIR, houve uma diminuição desta banda no biocarvão produzido a 600 °C indicando a ocorrência de reações de desidratação com o aumento da temperatura de pirólise, como também a decomposição dos materiais lignocelulósicos presentes na biomassa, que é composta majoritariamente de celulose e hemicelulose, provocando a liberação de grupos hidroxila [83,113].

As bandas de estiramento C-H assimétricas (2927 cm^{-1}) e simétricas (2845 cm^{-1}) foram associadas com grupos alifáticos CH_3 e CH_2 de carbono sp^3 e são acompanhadas pela deformação C-H na região de 1420 cm^{-1} . As bandas de estiramento são mais nítidas para a matéria-prima (Figura 13) e com relação aos biocarvões apresentam atenuações até o desaparecimento à medida que a temperatura de pirólise foi elevada, corroborando com os dados obtidos através da análise elementar (Tabela 17), na qual mostrou uma menor relação H/C para o biocarvão produzido a 600 °C, sugerindo uma natureza mais aromática.

Pode-se observar bandas em 1650 cm^{-1} resultado das vibrações de estiramentos das ligações C=O de amidas e em 1635 cm^{-1} referente ao estiramento de ligação C=C de estruturas aromáticas condensadas em todos os biocarvões analisados e com maiores intensidades nos materiais obtidos a 500 e 600 °C. Estas bandas são acompanhadas pela presença de um ombro largo na região de $800 - 650\text{ cm}^{-1}$, atribuído à deformação fora do plano da ligação C-H de aromáticos [82], evidenciando, desta forma, uma maior aromaticidade no biocarvão produzido a altas temperaturas.

Observa-se que na região de $1100 - 1030\text{ cm}^{-1}$ aparecem bandas, as quais podem estar associadas com estiramentos C-O de fragmentos de celulose e hemicelulose [114]. Bandas nessa região também podem estar relacionadas com a presença de SiO_2 [50], as quais são acompanhadas pela deformação da ligação O-Si-O em 460 cm^{-1} [84].

De maneira geral, os resultados mostraram que com a elevação da temperatura há um decréscimo das quantidades de grupos alifáticos e hidroxilas, evidenciado pela representação enfraquecida das bandas referentes a esses grupos. Ao mesmo tempo em que ocorre um aumento da visibilidade de bandas

referentes a aromáticos, as quais se tornaram mais pronunciadas à medida que a temperatura de carbonização aumentava, indicando a formação de um material mais estável para efeitos de sequestro de carbono.

O biocarvão obtido em temperaturas menores também é de grande utilidade como condicionador de solo, visto que são mais funcionalizados, indicado o seu potencial em adsorver nutrientes e consequentemente, evitar perdas por lixiviação.

5 CONCLUSÕES

Este é o primeiro trabalho descrito na literatura que utiliza a pirólise do esterco bovino “*in natura*” em reator de fluxo contínuo como um meio alternativo de tratamento deste tipo de resíduo. Este método de gestão demonstrou que se pode realizar o aproveitamento desta biomassa reduzindo o impacto ambiental causado pela geração de grandes quantidades destes resíduos sólidos.

A caracterização da biomassa foi importante no sentido de confirmar a natureza lignocelulósica da matéria-prima, sendo constituída majoritariamente por hemicelulose e celulose. O esterco bovino deste estudo apresentou um alto teor de cinzas, comparado com outras biomassas lignocelulósicas, com a presença de silício, cloreto, cálcio, sódio e potássio como espécies inorgânicas mais abundantes. A análise de infravermelho indicou a presença de grupos funcionais oxigenados, os quais são derivados dos principais componentes da matéria-prima (celulose, hemicelulose e lignina), além do aparecimento de bandas referentes a aromáticos e nitrogenados.

No processo de pirólise em macroescala, o rendimento dos produtos resultantes foram avaliados e observou-se maior produtividade de bio-óleo a 500 °C, e que com o incremento da temperatura o rendimento dos gases pirolíticos aumentou, enquanto que o biocarvão diminuiu. A pirólise tanto em micro quanto em macroescala demonstraram, a partir dos TICCs resultantes das análises por GC/MS, que o bio-óleo de esterco bovino tem como principal característica a presença de compostos hidroxilados, sendo fenóis, álcoois e ácidos carboxílicos as classes majoritárias para ambas as escalas estudadas.

O bio-óleo apresentou-se como uma mistura complexa constituída por uma grande variedade de compostos orgânicos, com a forte presença de moléculas oxigenadas características da composição lignocelulósica da biomassa de origem. Além disso, o aparecimento de alguns compostos nitrogenados pode ser devido à presença de proteínas na matéria-prima, evidenciando que parte dos grupos funcionais presentes na biomassa está presente na forma de outros compostos no líquido pirolítico. O bio-óleo obtido apresentou em média 59% do poder calorífico

do combustível derivado de petróleo e 78% do etanol, podendo-se cogitar a possibilidade de seu uso como biocombustível, sendo necessários para tal, procedimentos de melhoramento em virtude a predominância de compostos oxigenados. Além do mais, os resultados indicaram que esse bio-óleo pode ser usado como uma fonte alternativa de produtos químicos de valor agregado, pois é rico em compostos fenólicos, podendo ser utilizados na produção de resinas fenólicas e na indústria farmacêutica.

Com relação ao biocarvão, os resultados demonstraram um alto teor de cinzas devido à elevada quantidade de nutrientes resultantes da perda de matéria orgânica, o que indicou potencialidade para aplicação agrícola voltada para o melhoramento de solos. Além disso, apresentou uma baixa relação H/C, demonstrando que o biocarvão obtido possui um alto grau de aromaticidade, sendo resistente à degradação, o que o torna um material estável para efeitos de sequestro de carbono.

Em suma, a conversão do esterco bovino através do processo de pirólise mostrou potencial para a produção de biocombustíveis, produtos da química fina e biocarvão, provando ser uma boa opção para o destino desses resíduos. O processo apresenta vantagens para a meta global de se alcançar uma economia sustentável, que utilize energia mais limpa e menos danosa ao meio ambiente, além de possibilitar um processo de remediação ambiental.

6 PERSPECTIVAS DE NOVOS TRABALHOS

- Caracterizar os produtos não condensáveis da pirólise do esterco bovino;
- Utilizar a cromatografia gasosa bidimensional abrangente visando uma melhor caracterização química do bio-óleo;
- Estudar o potencial de utilização do biocarvão para melhoramento de solos e na adsorção de contaminantes;
- Aproveitamento dos gases de pirólise através do processo *Tail Gas Reaction*;
- Pirólise de esterco através de processo de co-processamento;
- Fracionamento do bio-óleo através de processo de refino.

7 REFERÊNCIAS

- [1] McKendry, P. Energy production from biomass (part 1): overview of biomass. *Bioresource Technology*. **2002**, 83, 37–46.
- [2] Demirbas, M. F.; Balat, M.; Balat, H. Potential contribution of biomass to the sustainable energy development. *Energy Conversion and Management*. **2009**, 50, 1746-1760.
- [3] Morali, U.; Yavuzel, N.; Sensoz, S. Pyrolysis of hornbeam (*Carpinus betulus* L.) sawdust: Characterization of bio-oil and bio-char. *Bioresource Technology*. **2016**, 221, 682–685.
- [4] Czernik, S.; Bridgwater, A. V. Overview of applications of biomass fast pyrolysis oil. *Energy & Fuels*, **2004**, 18, 590–598.
- [5] Xiu, S.; Shahbazi, A.; Shirley, V.; Cheng, D. Hydrothermal pyrolysis of swine manure to bio-oil: effects of operating parameters on products yield and characterization of bio-oil. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. **2010**, 88, 73–79.
- [6] USDA - United States Department of Agriculture. Production Supply and Distribution Online (PSD Online). <https://apps.fas.usda.gov/psdonline> (acessado em 05 de janeiro de 2017).
- [7] Santos, I. A.; Nogueira, L. A. H. Estudo energético do esterco bovino: seu valor de substituição e impacto da biodigestão anaeróbica. *Revista Agrogeoambiental*. **2012**. 4 (1), 41-49.
- [8] Mota, C. J. A.; Monteiro, R. S. Química e sustentabilidade: novas fronteiras em biocombustíveis. *Química Nova*. **2013**, 36 (10), 1483-1490.

- [9] Nanda, S.; Azargohar, R.; Dalai, A. K.; Kozinski, J. A. An assessment on the sustainability of lignocellulosic biomass for biorefining. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. **2015**, 50, 925-941.
- [10] Nigam, P. S.; Singh, A. P. Production of liquid biofuels from renewable resources. *Progress in Energy and Combustion Science*. **2011**, 37, 52-68.
- [11] Leite, R. C. C.; Leal, M. R. L. V. O biocombustível no Brasil. *Novos Estudos*. **2007**, 78, 15-21.
- [12] BEN – Balanço Energético Nacional, 2016. Ministério de Minas e Energia. https://ben.epe.gov.br/downloads/Relatorio_Final_BEN_2016.pdf (acessado em 12 de outubro de 2016).
- [13] Goldemberg, J. Biomassa e energia. *Química Nova*. **2009**, 32 (3), 582-587.
- [14] Huber, G. W.; Iborra, S.; Corma, A. Synthesis of Transportation Fuels from Biomass: Chemistry, Catalysts, and Engineering. *Chemical Reviews*. **2006**, 106, 4044-4098.
- [15] Gallezot, P. Conversion of biomass to selected chemical products. *Chemical Society Reviews*. **2012**, 41, 1538–1558.
- [16] Galembeck, F.; Barbosa, C. A. S.; Rafael, A. S. Aproveitamento sustentável de biomassa e de recursos naturais na inovação química. *Química Nova*. **2009**, 32 (3), 571-581.
- [17] Demirbas A. Biomass resource facilities and biomass conversion processing for fuels and chemicals. *Energy Conversion and Management*. **2001**, 42, 1357–1378.
- [18] Mohan, D.; Pittman, C. U. Jr.; Steele, P. H. Pyrolysis of wood/Biomass for Bio-oil: A Critical Review. *Energy Fuels*. **2006**, 20, 848-889.

- [19] Saidur, R.; Abdelaziz, E. A.; Demirbas, A.; Hossain, M. S.; Mekhilef, S. A review on biomass as a fuel for boilers. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. **2011**, 15, 2262-2289.
- [20] Stedile, T.; Ender, L.; Simionatto, E. L.; Wiggerr, V. R. Comparison between physical properties and chemical composition of bio-oils derived from lignocellulose and triglyceride sources. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. **2015**, 50, 92–108.
- [21] Demirbas, A. Combustion characteristics of different biomass fuels. *Progress in Energy and Combustion Science*. **2004**, 30, 219–230.
- [22] Chiang KY, Chien KL, Lu CH. Characterization and comparison of biomass produced from various sources: suggestions for selection of pretreatment technologies in biomass-to-energy. *Applied Energy*. **2012**, 100, 164–171.
- [23] ScienceDirect disponível em: http://www.sciencedirect.com/science?_ob=ArticleListURL&method=list&ArticleListID=123317526&sort=r&st=13&view=c&md5=bfbea7922568d538567b50e4b051a3df&searchtype=a (acessado em 06 de janeiro de 2017).
- [24] Jankovic, B. On-line pyrolysis kinetics of swine manure solid samples collected from rearing farm. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. **2016**, 123, 2103–2120.
- [25] Rocha, J.D.; Mesa Pérez, J.M; Cortez, L.A.B. Aspectos Teóricos e Práticos do Processo de Pirólise de Biomassa. *Curso “Energia na Indústria de Açúcar e Álcool”*. UNIFEI, Itajubá, 12-16 de julho de 2004. <http://www.nest.unifei.edu.br> (acessado em 12 de outubro de 2015).
- [26] Ferreira, V.; Rocha, D. Potencialidades e oportunidades na química da sacarose e outros açúcares. *Química Nova*. **2009**, 32 (3), 623-638.

- [27] Pecha, B.; Garcia-Perez, M. Pyrolysis of Lignocellulosic Biomass: Oil, Char and Gas. Chapter 26: Biomass to Biofuels, Elsevier Editor: Anju Dihiya (University of Vermont), 2015.
- [28] Cortez, L. A. B.; Lora, E. E. S. Gómez, E. O. Biomassa para energia. Capítulo 1. In: Biomassa no Brasil e no mundo.1 ed. Campinas, SP: Editora da UNICAMP, 2008.
- [29] Ministério da Agricultura, disponível em: <http://www.agricultura.gov.br/animal> (acessado em 10 de janeiro de 2017).
- [30] Campos, A. T., Campos, D. S., Campos, A. T., Pires, M. F. Tratamento e reciclagem de águas residuárias em sistemas intensivos de produção de leite. Circular Técnica, ISSN 1676-037X. Embrapa, 2003. <http://ainfo.cnptia.embrapa.br/digital/bitstream/item/65245/1/CT-75-Tratamento-e-reciclagem-de-aguas.pdf> (acessado em 25 de março de 2016).
- [31] Segat, J.C.; Alves, P. R. L.; Baretta, D.; Cardoso, E. J. B. N. Ecotoxicological evaluation of swine manure disposal on tropical soils in Brazil. *Ecotoxicology and Environmental Safety*. **2015**, 122, 91-97.
- [32] Calderón, F. J.; McCarty, G. W.; Reeves, J. B. Pyrolysis-MS and FT-IR analysis of fresh and decomposed dairy manure. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. **2006**, 76, 14-23.
- [33] Sánchez, M.E.; Martínez, O.; Gómez, X.; Morán, A. Pyrolysis of mixtures of sewage sludge and manure: A comparison of the results obtained in the laboratory (semi-pilot) and in a pilot plant. *Waste Management*. **2007**, 27, 1328–1334.
- [34] Choi, H.L.; Sudiarto, S. I. A.; Renggaman, A. Prediction of livestock manure and mixture higher heating value based on fundamental analysis. *Fuel*. **2014**, 116, 772–780.

- [35] Scherer, E.E., Nesi, C.N., Massotti, Z. Long-term swine manure fertilization and its effects on soil chemical properties in Santa Catarina, Southern Brazil. *Revista Brasileira de Ciência do Solo*. **2010**, 34, 1375–1383.
- [36] Edmeades, D.C. The long-term effects of manures and fertilisers on soil productivity and quality: a review. *Nutrient Cycling in Agroecosystems*. **2003**, 66, 165–180.
- [37] Venglovsky, J., Sasakova, N., Placha, I. Pathogens and antibiotic residues in animal manures and hygienic and ecological risks related to subsequent land application. *Bioresource Technology*. **2009**, 100, 5386–5391.
- [38] Bridgwater, T. Review: Biomass for energy. *Journal of the Science of Food and Agriculture*. **2006**, 86, 1755-1768.
- [39] PNE 2030, Plano Nacional de Energia 2030. http://www.epe.gov.br/PNE/20080111_1.pdf (acessado em 15 de março de 2016).
- [40] Dermibas, M. F.; Balat, M. Recent advances on the production and utilization trends of bio-fuels: a global perspective. *Energy Conversion and Management*. **2006**, 47, 2371-2381.
- [41] Sharma, A.; Pareek, V.; Zhang, D. Biomass pyrolysis - A review of modelling, process parameters and catalytic studies. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. **2015**, 50, 1081–1096.
- [42] Chiang, K-Y.; Chien, K-L.; Lu, C-H. Characterization and comparison of biomass produced from various sources: Suggestions for selection of pretreatment technologies in biomass-to-energy. *Applied Energy*. **2012**, 100, 164-171.
- [43] Cao, H.; Xin, Y.; Wang, D.; Yuan, Q. Pyrolysis characteristics of cattle manures using a discrete distributed activation energy model. *Bioresource Technology*. **2014**, 172, 219-225.

[44] Lopez, M. F.; Gamero, M. P.; Gonzalez, D. L.; Ramirez, A. A.; Valverde, J.; Silva, L. S. Life cycle assessment of swine and dairy manure: Pyrolysis and combustion processes. *Bioresource Technology*. **2015**, 182, 184-192.

[45] Bridgwater, A.V. Review of fast pyrolysis of biomass and product upgrading. *Biomass and bioenergy*. **2012**, 38, 68-94.

[46] Das, D.D., Schnitzer, M.I., Monreal, C.M., Mayer, P. Chemical composition of acid–base fractions separated from bio-oil derived by fast pyrolysis of chicken manure. *Bioresource Technology*. **2009**, 100, 6524–6532.

[47] Qi, Z.; Jie, C.; Tiejun, W.; Ying, X. Review of biomass pyrolysis oil properties and upgrading research. *Energy Conversion and Management*. **2007**, 48, 87-92.

[48] Faccini, C. S.; Vecchia, I. D.; Caramão, E. B.; Lima, N.; Zini, C. A. Caracterização de bio-óleo obtido de resíduo de processo kraft utilizando cromatografia gasosa monodimensional e bidimensional abrangente com detector de espectrometria de massas. *O Papel*. **2012**, 73 (4), 65-73.

[49] Kan, T.; Strezov, V.; Evans, T. J. Lignocellulosic biomass pyrolysis: A review of product properties and effects of pyrolysis parameters. *Renewable and Sustainable Energy Review*. **2016**, 57, 1126-1140.

[50] Sánchez, M. E.; Menéndez, J. A.; Domínguez, A.; Pís, J. J.; Martínez, O.; Calvo, L. F.; Bernard, P. L. Effect of pyrolysis temperature on the composition of the oils obtained from sewage sludge. *Biomass and Bioenergy*. **2009**, 33, 933-940.

[51] Gascó, G.; Cely, P.; Paz-Ferreiro, J.; Plaza, C.; Méndez, A. Relation between biochar properties and effects on seed germination and plant development. *Biological Agriculture & Horticulture*. **2016**, 0, 1-11.

[52] Zhao, L.; Cao, X.; Masek, O.; Zimmerman, A. Heterogeneity of *biochar* properties as a function of feedstock sources and production temperatures. *Journal of Hazardous Materials*. **2013**, 256-257, 1-9.

- [53] Enders, A.; Hanley, K.; Whitmana, T.; Joseph, S.; Lehmann, J. Characterization of biochars to evaluate recalcitrance and agronomic performance. *Bioresource Technology*. **2012**, 114, 644–653.
- [54] Lehmann, J.; Rillig, M. C.; Thies, J.; Masiello, C. A.; Hockaday, W. C.; Crowley, D. Biochar effects on soil biota – a review. *Soil Biology & Biochemistry*. **2011**, 43 (9), 1812–1836.
- [55] Laird, D. A. The Charcoal Vision: A Win–Win–Win Scenario for Simultaneously Producing Bioenergy, Permanently Sequestering Carbon, while Improving Soil and Water Quality. *Agronomy Journal*. 2008, 100, 178-181.
- [56] Atkinson, C. J.; Fitzgerald, J. D.; Hipps, N. A. Potential mechanisms for achieving agricultural benefits from biochar application to temperate soils: a review. *Plant Soil*. **2010**, 337, 1–18.
- [57] Cao, J. S.; Xiao, X. B.; Zhang, S. Y.; Zhao, X. Y.; Sato, K.; Ogawa, Y.; Wei, X. Y.; Takarada, T. Preparation and characterization of bio-oils from internally circulating fluidized-bed pyrolysis of municipal, livestock, and wood waste. *Bioresource Technology*. **2011**, 102 (2), 2009-2015.
- [58] Lehmann, J.; Joseph, S. Biochar for Environmental Management: An Introduction. In: lehmann, J.; Joseph, S. (Ed.). *Biochar for Environmental Management: Science and Technology*. New York: Earthscan, 2009, 1-12.
- [59] Lorenz, K.; Lal, R. Biochar application to soil for climate change mitigation by soil organic carbon sequestration. *Journal of Plant Nutrition and Soil Science*. **2014**, 177(5), 651–670.
- [60] Lehmann, J. A handful of carbon. *Nature*. **2007**, 447, 143–144.
- [61] BROWNSORT, P. A. Biomass pyrolysis processes: review of scope, control and variability. *United Kingdom Biochar Research Centre*. **2009**, 1, 1-39.

- [62] Uzoma, K. C.; Inoue, M.; Andry, H.; Fujimazi, H.; Zahoor, A.; Nishihara, E. Effect of cow manure biochar on maize productivity under sandy soil condition. *Soil Use and Management*. **2011**, 27, 205–212.
- [63] Carregosa, I. S. C. “Termovalorização da biomassa de aguapé (*Eichhornia crassipes*) através de pirólise em reator forno rotativo”. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal de Sergipe, 2016.
- [64] Channiwala, S. A.; Parikh, P. P. A unified correlation for estimating HHV of solid, liquid and gaseous fuels. *Fuel*. **2002**, 81, 1051-1063.
- [65] Wu, H.; Hanna, M.A.; Jones, D.D. Thermogravimetric characterization of dairy manure as pyrolysis and combustion feedstocks. *Waste Management & Research*. **2012**, 30 (10), 1066–1071.
- [66] Wang, L.; Shahbazi, A.; Hanna, M. A. Characterization of corn stover, distiller grains and cattle manure for thermochemical conversion. *Biomass and Bioenergy*. **2011**, 35, 171–178.
- [67] Shen, X.; Huang, G.; Yang, Z.; Han, L. Compositional characteristics and energy potential of Chinese animal manure by type and as a whole. *Applied Energy*. **2015**, 160, 108–119.
- [68] Otero, M.; Sanchez, M. E.; Gomez, X.; Moran, A. Thermogravimetric analysis of biowastes during combustion. *Waste Management*. **2010**, 30, 1183–1187.
- [69] Xiaoli, C.; Shimaoka, T.; Xiaoyan, C.; Qiang, G.; Youcai, Z. Spectroscopic studies of the progress of humification processes in humic substances extracted from refuse in a landfill. *Chemosphere*. **2007**, 69, 1446-1453.
- [70] Oasmaa, A.; Solantausta, Y.; Arpiainen, V.; Kuoppala, E.; Sipila, K. Fast pyrolysis bio-oils from Wood and Agricultural Residues. *Energy & Fuel*. **2010**, 24(2), 1380-1388.

- [71] Torri, I. D. V. "Caracterização de bio-óleos obtidos por pirólise da serragem de *Eucalyptus* sp. (hardwood) e *Picea abies* (softwood) utilizando as técnicas de cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas". Dissertação de Mestrado. Universidade Federal de Rio Grande do Sul, 2013.
- [72] Xu, Y; Chen, B. Investigation of thermodynamic parameters in the pyrolysis conversion of biomass and manure to biochars using thermogravimetric analysis. *Bioresource Technology*. **2013**, 146, 485–493.
- [73] Kim, S.J.; Kim, M.Y.; Jeong, S.J.; Jang, M.S.; Chung, I.M. Analysis of the biomass content of various *Miscanthus* genotypes for biofuel production in Korea. *Industrial Crops and Products*. **2012**, 38, 46-49.
- [74] Banerjee, S.; Mudliar, S.; Sen, R.; Giri, B.; Satpute, D.; Chakrabarti, T.; Pandey, R. A. Commercializing lignocellulosic bioethanol: technology bottlenecks and possible remedies. *Biofuels Bioprod. Biorefin.* **2010**, 4, 77-93.
- [75] Collard, F. X.; Blin, J. A review on pyrolysis of biomass constituents: Mechanisms and composition of the products obtained from the conversion of cellulose, hemicelluloses and lignina. *Renewable and Sustainable Energy Review*. **2014**, 38, 594-608.
- [76] Raveendran, K.; Ganesh, A.; Khilar, K. C. "Pyrolysis characteristics of biomass and biomass components". *Fuel*. **1996**, 75 (8), 987-998.
- [77] Wu, H.; Zhao, Y.; Long, Y.; Zhu, Y.; Wang, H.; Lu, W. Evaluation of the biological stability of waste during landfill stabilization by thermogravimetric analysis and Fourier transform infrared spectroscopy. *Bioresource Technology*. **2011**, 102, 9403–9408.
- [78] Carrier, M.; Loppinet-Serani, A.; Denux, D.; Lasnier, J.; Ham-Pichavant, F.; Cansell, F.; Aymonier, C. Thermogravimetric analysis as a new method to

determine the lignocellulosic composition of biomass. *Biomass & Bioenergy*. **2011**, 35, 298–307.

[79] Ounas, A.; Aboulkas, A.; El Harfi, K.; Bacaoui, A.; Yaacoubi, A. Pyrolysis of olive residue and sugar cane bagasse: Non-isothermal thermogravimetric kinetic analysis. *Bioresource Technology*. **2011**, 102, 11234–11238.

[80] Yang, H.; Yan, R.; Chen, H.; Lee, D. H.; Zheng, C. Characteristics of hemicellulose, cellulose and lignin pyrolysis. *Fuel*. **2007**, 86, 1781-1788.

[81] Shadangi, K. P.; Mohanty, K. Kinetic study and thermal analysis of the pyrolysis of non-edible oilseed powders by thermogravimetric and differential scanning calorimetric analysis. *Renewable Energy*. **2014**, 63, 337-344.

[82] Pavia, D. L.; Lampman, G. M.; Kriz, G. S. Introduction to spectroscopy, 3 ed. New York: Saunders Golden Sunburst Series, 1996.

[83] Cantrell, K.B.; Hunt, P.G.; Uchimiya, M.; Novak, J.M.; Ro, K.S. Impact of pyrolysis temperature and manure source on physicochemical characteristics of biochar. *Bioresource Technology*. **2012**, 107, 419–428.

[84] Silva, W. W. L.; Oliveira, S. P.; Viana, R. R. Síntese de zeólita A a partir de uma nova ocorrência de caulim da região de Bom Jardim de Goiás-Go. *Scientia Plena*. **2012**, 8(11), 1-8.

[85] Thy, P.; Yu, C.; Jenkins, B. M.; Leshner, C. E. Inorganic composition and environmental impact of biomass feedstock. *Energy & Fuel*. **2013**, 27, 3969–3987.

[86] Decreto nº 4.954, de 14 de janeiro de 2004. http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/_ato2004-2006/2004/decreto/d4954.htm (acessado em 24 de junho de 2016).

[87] Allen, S. C.; Nair, V. D.; Graetz, D. A.; Jose, S.; Nair, P. K. R. Phosphorus loss from organic versus inorganic fertilizers used in alley cropping on a Florida Ultisol. *Agriculture, Ecosystems & Environment*. **2006**, 117, 290–298.

- [88] Ribeiro, R. V.; Silva, L.; Ramos, R. A.; Andrade, C. A.; Zambrosi, F. C. B.; Pereira, S. P. O alto teor de silício no solo inibe o crescimento radicular de cafeeiros sem afetar as trocas gasosas foliares. *Revista Brasileira de Ciência do Solo*. **2011**, 35, 939-948.
- [89] Kim, S. J.; Jung, S. H.; Kim, J. S. Fast pyrolysis of palm kernel shells: influence of operation parameters on the bio-oil yield and the yield of phenol and phenolic compounds. *Bioresource Technology*. **2010**, 101, 9294–9300.
- [90] Ates, F.; Isikdag, M. A. Evaluation of the Role of the Pyrolysis Temperature in Straw Biomass Samples and Characterization of the Oils by GC/MS. *Energy and Fuels*. **2008**, 22, 1936-1943.
- [91] Wang, S.; Wang, Q.; Jiang, X.; Han, X.; Ji, H. Compositional analysis of bio-oilderived from pyrolysis of seaweed. *Energy Conversion Management*. **2013**, 68, 273–280.
- [92] Silverstein, R. M.; Webster, F. X.; Kiemle, D.J. Spectrometric identification of organic compounds. Rio de Janeiro: Livros Técnicos e Científicos, 2006.
- [93] Alvarez, J.; Lopez, G.; Amutio, M.; Bilbao, J.; Olazar, M. Bio-oil production fromrice husk fast pyrolysis in a conical spouted bed reactor. *Fuel*. **2014**, 128, 162–169.
- [94] Migliorini, M. V.; Moraes, M. S. A.; Machado, M. E. Caramão, E. B. Caracterização de fenóis no bio-óleo da pirólise de caroço de pêssego por GC/MS e GCxGC/TOFMS. *Scientia Chromatographica*. **2013**, 5(1), 47-65.
- [95] Tsai, W. T.; Lee, M. K.; Chang, Y. M. Fast pyrolysis of rice straw, sugarcane bagasse and coconut shell in na induction-heating reactor. *Journal of Analytical and Applies Pyrolyssis*. **2006**, 76, 230-237.
- [96] Sfetsas, T.; Michailof, C.; Lappas, A.; Li, Q.; Kneale, B. Qualitative and quantitative analysis of pyrolysis oil by gas chromatography with flame ionization

detection and comprehensive two-dimensional gas chromatography with time-of-flight mass spectrometry. *Journal of Chromatography A*. **2011**, 1218, 3317–3325.

[97] Demirbas, A. The influence of temperature on the yields of compounds existing in bio-oils obtained from biomass samples via pyrolysis. *Fuel Processing Technology*. **2007**, 88, 591–597.

[98] Wang, S.; Cai, Q.; Wang, X.; Guo, Z.; Luo, Z. Bio-gasoline production from co-cracking of hydroxypropanone and ethanol. *Fuel Processing Technology*. **2013**, 111, 86–93.

[99] Wang, S.; Cai, Q.; Zhang, F.; Li, X.; Luo, Z. Hydrogen production via catalytic reforming of the bio-oil model compounds: Acetic acid, phenol and hydroxyacetone. *International Journal of Hydrogen Energy*. **2014**, 39 (32) 18675–18687.

[100] Effendi, A., Gerhauser, H., Bridgwater, A.V. Production of renewable phenolic resins by thermochemical conversion of biomass: a review. *Renewable & Sustainable Energy Reviews*. **2008**, 12, 2092–2116.

[101] Omoriyekomwan, J. E.; Tahmasebi, A.; Yu, J. Production of phenol-rich bio-oil during catalytic fixed-bed and microwave pyrolysis of palm kernel shell. *Bioresource Technology*. **2016**, 207, 188–196.

[102] Moraes, M. S. A.; “Avaliação da composição química de bio-óleo de pirólise de diferentes biomassas utilizando a cromatografia gasosa monodimensional e a bidimensional abrangente”. Tese de Doutorado. Universidade Federal de Rio Grande do Sul, 2012.

[103] Joseph, S.; Peacocke, C; Lehmann, J; Munroe, P. Developing *biochar* classification and test methods. In: lehmann, J.; Joseph, S. (Ed.). *Biochar for environmental management science and technology*. New York: Earthscan. 2009, 107– 126.

- [104] Pastor-Villegas, J., Pastor-Valle, J. F., Meneses Rodríguez, J. M. and García, M. Study of commercial wood charcoals for the preparation of carbon adsorbents. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. **2006**, 76,103–108.
- [105] Tsai, W. T.; Liu, S. C.; Chen, H. R.; Chang, Y. M.; Tsai, Y. L. Textural and chemical properties of swine-manure-derived biochar pertinent to its potential use as a soil amendment. *Chemosphere*. **2012**, 89, 198–203.
- [106] Wang, T.; Arbestain, M. C.; Hedley, M.; Bishop, P. Chemical and bioassay characterisation of nitrogen availability in biochar produced from dairy manure and biosolids. *Organic Geochemistry*. **2012**, 51, 45–54.
- [107] Al-Wabel, M. I.; Al-Omran, A.; El-Naggar, A. H.; Nadeem, M.; Usman, A. R. A. Pyrolysis temperature induced changes in characteristics and chemical composition of biochar produced from conocarpus wastes. *Bioresource Technology*. **2013**, 131, 374–379.
- [108] Liu, Z.; Han, G. Production of solid fuel biochar from waste biomass by low temperature Pyrolysis. *Fuel*. **2015**, 158, 159–165.
- [109] Cely, P.; Gascó, G.; Paz-Ferreiro, J.; Méndez, A. Agronomic properties of biochars from different manure wastes. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. **2015**, 111, 173-182.
- [110] Cimo, G.; Kucerik, J.; Berns, A.E.; Schaumann, G.E.; Alonzo, G.; Conte, P. Effect of heating time and temperature on the chemical characteristics of *biochar* from poultry manure. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*. **2014**, 62, 1912–1918.
- [111] Novak, J. M.; Lima, I.; Xing, B.; Gaskin, J. W.; Steiner, C.; Das, K. C.; Ahmedna, M.; Rehrah, D.; Watts, D. W.; Busscher, W. J.; Schomberg, H. Characterization of designer biochar produced at different temperatures and their effects on a loamy sand. *Annals of Environmental Science*. **2009**, 3, 195–206.

[112] Maia, C. M. B. F. Produção de biocarvão a partir de diferentes fontes de biomassa. *IX Encontro Brasileiro de Substâncias Húmicas*. Embrapa Arroz e Feijão. **2011**, Aracaju, Sergipe.

[113] Kim, K. H.; Kim, J. Y.; CHO, T. S.; Choi, J. W. Influence of pyrolysis temperature on physicochemical properties of *biochar* obtained from the fast pyrolysis of pitch pine (*Pinus rigida*). *Bioresource Technology*, **2012**, 118, 158–162.

[114] Wu, W.; Yang, M.; Feng, Q.; McGrouther, K.; Wang, H.; Lu, H.; Chen, Y. Chemical characterization of rice straw-derived *biochar* for soil amendment. *Biomass & Bioenergy*. **2012**, 47, 268–276.

8 ANEXOS

Anexo 01 – Procedimento para determinação de hemicelulose, celulose e lignina.

Determinação de Hemicelulose por FDN e FDA

Preparo da solução em detergente neutro

Para preparação da solução 18,61 g de EDTA ($\text{Na}_2\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_{20}\text{O}_8 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) e 6,81 g de borato de sódio ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$) foram dissolvidos em aproximadamente 400 mL de água destilada. Em seguida foram adicionadas 30 g de lauril sulfato de sódio, 4,56 g de fosfato ácido de sódio (Na_2HPO_4) e 10 mL de 2-metóxi-etanol ($\text{C}_2\text{H}_8\text{O}_2$). A solução foi homogeneizada, transferida para o balão volumétrico de 1000 mL e o volume aferido com água destilada.

Preparo da amostra

Em um tubo de ensaio foram medidos 0,35 g do esterco bovino seco e adicionados 35 mL de solução em detergente neutra e 0,35 g de sulfato de sódio (Na_2SO_3). Os tubos foram fechados com esferas de vidro e colocados no bloco digestor na temperatura de 125 °C por 60 minutos.

Em seguida a solução foi transferida para cadinho filtrante previamente mantido por uma hora a 105 °C, pesado e filtrado a vácuo, lavando o resíduo com água fervente e posteriormente com acetona, respectivamente, por três e duas vezes. Os cadinhos contendo o resíduo foram levados para a estufa a 105 °C durante 8 h, deixado esfriar em dessecador por 30 min e medida a massa do resíduo seco.

O teor de fibra em detergente neutro foi determinado pela expressão:

$$\% \text{ FDN} = [(A-B) / (\text{massa da amostra} \times \% \text{ massa resíduo seco a } 105^\circ\text{C})] \times 10000$$

Onde: A= massa do cadinho + FDN

B= massa do cadinho vazio

Preparo da solução em detergente ácido

Para o preparo da solução mediram-se 20,0 g de CTAB - brometo de cetil trimetilamônio ($C_{16}H_{33}N(CH_3)_3Br$) e dissolveram-se em 400 mL de ácido sulfúrico (H_2SO_4 0,5 mol L^{-1}). A solução foi transferida para balão volumétrico de 1000 mL e o volume aferido com ácido sulfúrico (H_2SO_4 0,5 mol L^{-1}).

Preparo da amostra

Em um tubo de ensaio foram medidos 0,35 g do esterco bovino seco e adicionados 35 mL de solução detergente ácida. Os tubos foram fechados com bola de vidro e colocados no bloco digestor na temperatura de 125 °C por 60 minutos.

Em seguida a solução foi transferida para cadinho filtrante previamente mantido por uma hora a 105 °C, pesado e filtrado a vácuo, lavando o resíduo com água fervente e posteriormente com acetona, respectivamente, por três e duas vezes. Os cadinhos contendo o resíduo foram levados para a estufa a 105 °C durante 8 h, deixado esfriar em dessecador por 30 min e medida a massa do resíduo seco.

O teor de fibra em detergente ácido foi determinado pela expressão:

$$\% \text{ FDA} = [(A-B) / (\text{massa da amostra} \times \% \text{ massa resíduo seco a } 105^\circ\text{C})] \times 10000$$

Onde: A= massa do cadinho + FDA

B= massa do cadinho

Depois de realizados os experimentos foi determinado o teor de hemicelulose pela diferença entre a porcentagem de fibra em detergente neutro e fibra em detergente ácido, de acordo com a expressão abaixo:

$$\% \text{ hemicelulose} = \% \text{FDN} - \% \text{FDA}$$

Determinação de Lignina – Método do Permanganato

Preparo da solução desmineralizante

A solução foi preparada medindo-se 50 g de ácido oxálico ($\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) e dissolvida em 700 mL de etanol 95%. Em seguida foram adicionados 50 mL de ácido clorídrico (HCl 12 mol L^{-1}), homogeneizou-se a solução, transferiu para balão volumétrico de 1000 mL, deixou esfriar e aferiu o volume com água destilada.

Solução de permanganato de potássio (KMnO_4) 5% m/v

A solução foi preparada medindo-se 50 g de permanganato de potássio e dissolvida gradativamente sob aquecimento em aproximadamente 400 mL de água. Transferiu-se a solução para balão volumétrico de 1000 mL, deixou-se esfriar, aferiu-se o volume com água e homogeneizou-se. Esta solução foi guardada em frasco âmbar livre da incidência direta da luz solar.

Solução Tampão

Foram medidos 6,0 g de nitrato férrico [$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$], 0,15 g de nitrato de prata (AgNO_3) e dissolvidas em 100 mL de água. 5,0 g de acetato de potássio foram medidos, dissolvidos em 500 mL de ácido acético glacial e adicionados à primeira solução com mais 400 mL de álcool butílico terciário.

Solução Combinada

A solução de permanganato de potássio e a solução tampão foram misturadas na razão 2:1 v/v, respectivamente.

Preparo da amostra

O conteúdo da fibra em detergente ácido (FDA) foi transferido com bastão de vidro e deixado dentro do cadinho. Em seguida adicionaram-se 30 mL da solução combinada no cadinho com FDA e colocada imediatamente em bandeja

com uma camada de água de aproximadamente 3 cm de altura, a fim de manter o nível da solução no cadinho.

Foram marcados 90 min e o conteúdo do cadinho agitado duas vezes (30 e 60 min após o início do ensaio). A solução combinada foi filtrada a vácuo, a água da bandeja renovada e colocados 20 mL de solução desmineralizante no mesmo cadinho. Agitou-se o meio e deixou em repouso por 10 min, filtrou-se novamente e colocaram-se mais 20 mL de solução desmineralizante. A solução foi agitada duas vezes (no início e aos 15 min) e lavada com etanol 80% v/v e acetona, respectivamente, por duas vezes com quantidade suficiente para cobrir a amostra. Os cadinhos foram secos por 4 h a 105 °C, esfriados em dessecador por 30 min e medida a massa.

A porcentagem de lignina foi determinada pela expressão:

$$\% \text{ Lignina} = [(A-B) / (\text{massa da amostra} \times \% \text{ massa resíduo seco a } 105^\circ\text{C})] \times 10000$$

Onde: A= massa do cadinho + FDA

B= massa do cadinho + celulose + cinza residual

C= massa do cadinho + cinza residual

Determinação de Celulose

O teor de celulose foi determinado a partir dos dados obtidos no experimento de FDA, de acordo com a expressão:

$$\% \text{ Celulose} = [(B-C) / (\text{massa da amostra} \times \% \text{ massa resíduo seco a } 105^\circ\text{C})] \times 10000$$

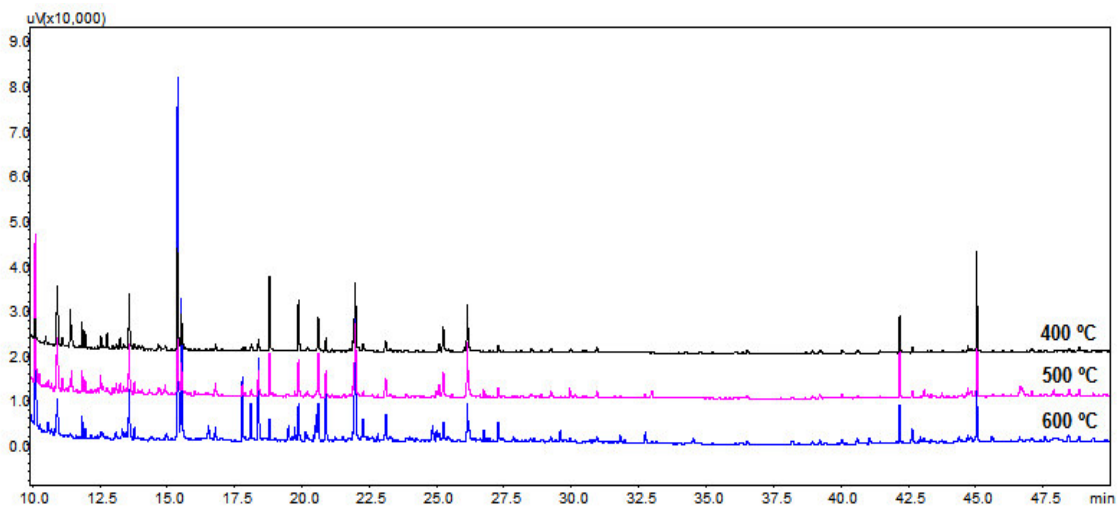
Onde: A= massa do cadinho + FDA

B= massa do cadinho + celulose + cinza residual

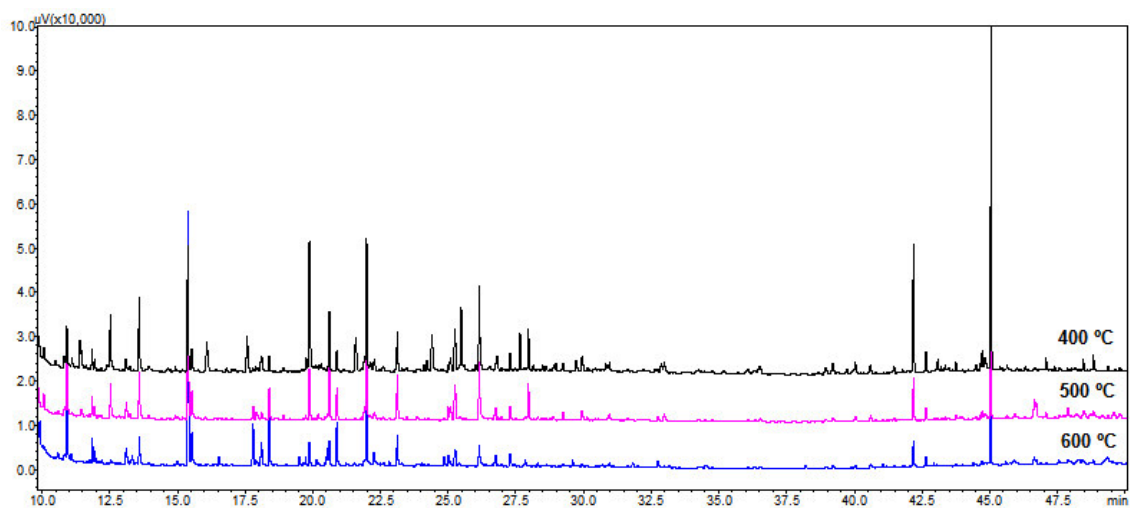
C= massa do cadinho + cinza residual

9 APÊNDICES

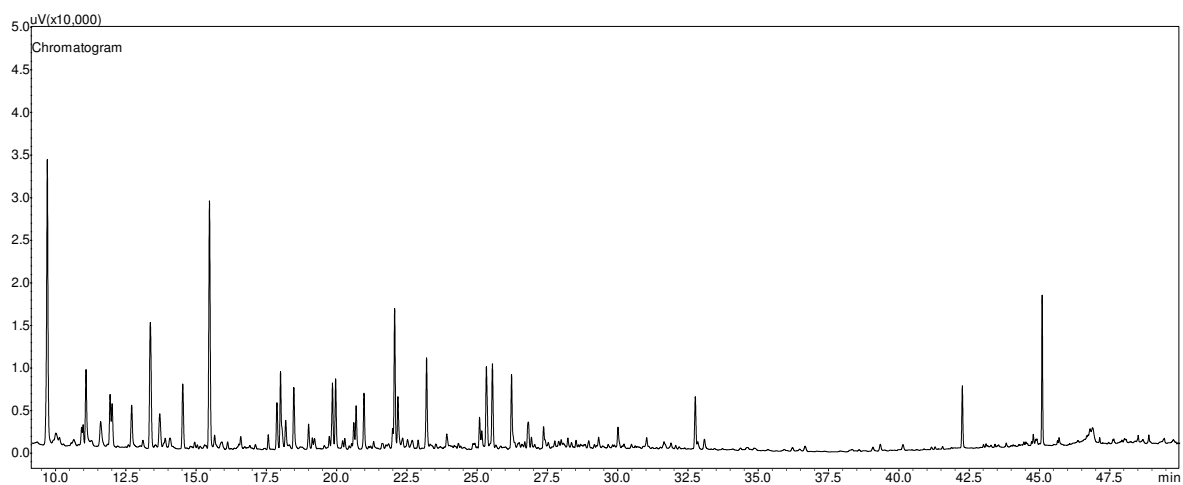
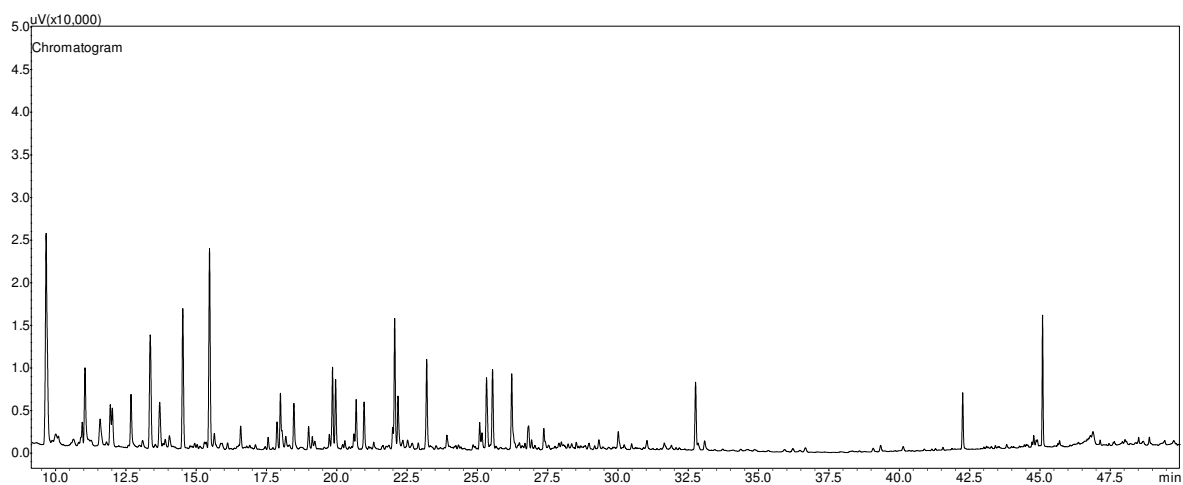
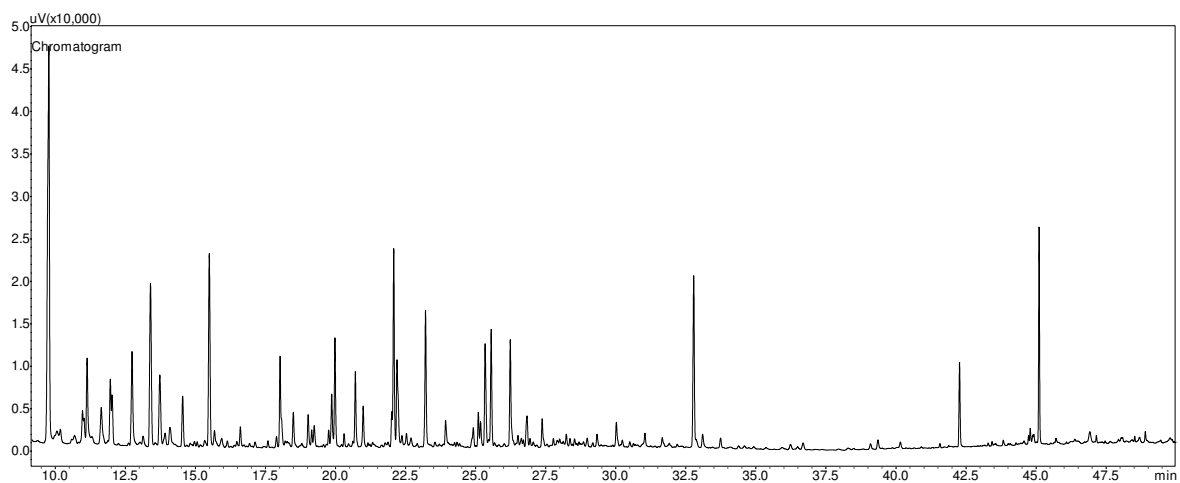
Apêndice I. TICCs das soluções de bio-óleo obtido através da extração com hexano.



Apêndice II. TICCs das soluções de bio-óleo obtido através da extração com diclorometano.



Apêndices III, IV e V. TICCs das soluções de bio-óleo obtido através do processo de pirólise em microescala do esterco bovino a 400, 500 e 600 °C, respectivamente.



Apêndice VI. Identificação dos compostos presentes no bio-óleo obtido através do processo de pirólise em microescala a 400 °C.

Pico	Tempo de Retenção (min)	Área (%)	Nome do Composto	Classe Química
1	9,727	14,03	Hidroxipropanona	Cetona
2	9,924	0,31	Não identificado	-
3	10,010	0,51	Ácido butanoico	Ácido
4	10,133	0,48	2-metil-propan-1,3-diol	Álcool
5	10,640	0,46	Não identificado	-
6	10,924	1,23	Não identificado	-
7	10,980	0,67	Não identificado	-
8	11,088	2,54	Acetamida	Nitrogenado
9	11,593	1,37	Prenol	Álcool
10	12,693	2,82	Álcool neopentílico	Álcool
11	13,083	0,28	Não identificado	-
12	13,351	5,51	Etileno glicol	Álcool
13	13,684	2,24	2-furano-metanol	Álcool
14	13,840	0,12	Não identificado	-
15	13,871	0,37	Propileno glicol	Álcool
16	14,041	0,71	Não identificado	-
17	14,497	1,45	D-eritro-tetrofuranose	Derivado de açúcar
18	15,281	0,24	Ácido-3-metil-2-hidroxi-pentanoico	Ácido
19	15,451	4,51	Fenol	Fenol
20	15,894	0,36	But-2-en-1,4-diol	Álcool
21	16,429	0,15	Não identificado	-
22	16,556	0,54	Não identificado	-
23	17,076	0,16	Não identificado	-
24	17,540	0,17	Não identificado	-
25	17,845	0,19	2-metil-fenol	Fenol
26	17,974	2,13	N-acetilglicina	Nitrogenado
27	18,023	0,44	3-piridinol	Nitrogenado
28	18,445	0,68	4-metil-fenol	Fenol
29	18,976	0,97	2,3-dimetil-butan-2-ol	Álcool
30	19,103	0,46	2,2-dimetil-3-hidroxibutanoato de etila	Éster
31	19,192	0,70	Não identificado	-
32	19,708	0,40	N-formilglicina	Nitrogenado
33	19,818	1,66	Não identificado	-
34	19,932	2,12	3-metil-ciclo-hex-2-enol	Álcool
35	20,258	0,24	3,3-dimetil-ciclo-hex-2-enol (isômero 1)	Álcool
36	20,659	1,55	2-metoxi-fenol	Fenol

37	20,938	0,90	Xilenol	Fenol
38	21,959	0,65	3,3-dimetil-ciclo-hex-2-enol (isômero 2)	Álcool
39	22,030	3,47	3-vinil-fenol	Fenol
40	22,147	2,10	Glicerol	Álcool
41	22,175	1,07	Não identificado	-
42	22,322	0,32	Não identificado	-
43	22,481	0,39	Não identificado	-
44	22,643	0,27	Não identificado	-
45	23,164	3,32	Benzenodiol	Fenol
46	23,879	0,73	Não identificado	-
47	24,869	0,53	Ácido-2,4-dimetil-3-hidroxi-pentanoico	Ácido
48	25,047	0,85	3-metil-benzenodiol	Fenol
49	25,127	0,56	6-pentametil-fulveno	Hidrocarboneto
50	25,288	2,22	Não identificado	-
51	25,315	0,57	4-metil-benzenodiol	Fenol
52	25,405	0,22	Não identificado	-
53	25,505	3,67	Ácido arabinoico	Derivado de açúcar
54	26,187	2,25	Não identificado	-
55	26,235	0,29	Não identificado	-
56	26,462	0,48	Não identificado	-
57	26,583	0,30	Ácido-2,2-dimetil-propanodioico	Ácido
58	26,656	0,15	2,5-dimetil-benzeno-1,2-diol	Fenol
59	26,770	0,38	5-metil-benzeno-1,3-diol	Fenol
60	26,786	0,55	2-hidroxi-benzeno-etanol	Álcool
61	26,889	0,16	Não identificado	-
62	27,324	0,85	Não identificado	-
63	27,724	0,24	2-metil-butan-1,3-diol (isômero 1)	Álcool
64	27,860	0,23	Não identificado	-
65	27,949	0,24	Não identificado	-
66	28,077	0,24	Não identificado	-
67	28,186	0,41	2-metil-butan-1,3-diol (isômero 2)	Álcool
68	28,316	0,27	Ácido 4-hidroxi-3-metilbutanoico	Ácido
69	28,480	0,26	Não identificado	-
70	28,934	0,23	3,5-dimetoxi-4-hidroxibenzaldeido	Aldeído
71	29,281	0,32	Eugenol	Fenol
72	29,972	0,81	Não identificado	-
73	30,183	0,25	Não identificado	-
74	30,449	0,16	Não identificado	-
75	30,993	0,27	Ácido dodecanoico	Ácido
76	31,608	0,40	Beta-D-arabinopiranosose	Derivado de açúcar
77	32,732	6,21	Levoglicosano	Derivado de açúcar

78	32,825	0,33	Não identificado	-
79	33,051	0,39	Não identificado	-
80	33,690	0,41	Arabinofuranose	Derivado de açúcar
81	36,637	0,21	Ácido tetradecanoico	Ácido
82	39,304	0,23	Ácido pentadecanoico	Ácido
83	42,219	1,81	Ácido hexadecanoico	Ácido
84	43,777	0,15	Ácido heptadecanoico	Ácido
85	44,679	0,15	Ácido octadec-9,12-dienoico	Ácido
86	44,740	0,33	Ácido octadec-9-enoico	Ácido
87	44,826	0,21	Ácido octadec-11-enoico (isômero 1)	Ácido
88	44,870	0,18	Ácido octadec-11-enoico (isômero 2)	Ácido
89	45,057	4,05	Ácido octadecanoico	Ácido
90	46,880	0,30	Hidrocarboneto	Hidrocarboneto
91	47,099	0,16	Ácido eicosanoico	Ácido
92	48,846	0,16	Ácido docosanoico	Ácido
93	50,913	0,19	Ácido tetracosanoico	Ácido
94	51,669	0,18	Nonacosano	Hidrocarboneto
% Área dos ácidos identificados				9,95
% Área dos álcoois identificados				20,43
% Área dos aldeídos identificados				0,23
% Área das cetonas identificadas				14,03
% Área dos derivados de açúcares identificados				12,14
% Área dos ésteres identificados				0,46
% Área dos fenóis identificados				16,89
% Área dos hidrocarbonetos identificados				1,04
% Área dos compostos nitrogenados identificados				5,51
% Área de compostos identificados				80,68
% Área de compostos não identificados				19,32

Apêndice VII. Identificação dos compostos presentes no bio-óleo obtido através do processo de pirólise em microescala a 500 °C.

Pico	Tempo de Retenção (min)	Área (%)	Nome do Composto	Classe Química
1	9,620	9,99	Hidroxipropanona	Cetona
2	9,964	0,43	Ácido butanoico	Ácido
3	10,056	0,37	2-metil-propan-1,3-diol	Álcool
4	10,582	0,23	Não identificado	-
5	10,845	0,24	Não identificado	-
6	10,903	0,83	Não identificado	-
7	11,003	3,06	Acetamida	Nitrogenado
8	11,538	1,28	Prenol	Álcool
9	12,637	1,85	Álcool neopentílico	Álcool
10	13,044	0,27	Não identificado	-
11	13,321	4,84	Etileno glicol	Álcool
12	13,496	0,16	Não identificado	-
13	13,656	1,68	2-furano-metanol	Álcool
14	13,777	0,16	Não identificado	-
15	13,852	0,37	Propileno glicol	Álcool
16	14,000	0,53	Não identificado	-
17	14,478	4,73	D-eritro-tetrofuranose	Derivado de açúcar
18	14,896	0,16	2-piridinol	Nitrogenado
19	15,244	0,24	Não identificado	-
20	15,308	0,21	Não identificado	-
21	15,429	5,29	Fenol	Fenol
22	15,826	0,19	Não identificado	-
23	15,877	0,23	But-2-en-1,4-diol	Álcool
24	16,400	0,17	Não identificado	-
25	16,535	0,72	Não identificado	-
26	17,511	0,36	Não identificado	-
27	17,827	0,70	<i>o</i> -Cresol	Fenol
28	17,948	1,72	N-acetilglicina	Nitrogenado
29	18,005	0,49	3-piridinol	Nitrogenado
30	18,139	0,49	<i>m</i> -Cresol	Fenol
31	18,275	0,25	2-pirrolidona	Nitrogenado
32	18,427	1,36	<i>p</i> -Cresol	Fenol
33	18,951	0,94	2,3-dimetil-butan-2-ol	Álcool
34	19,082	0,47	2,2-dimetil-3-hidroxibutanoato de etila	Éster
35	19,174	0,38	Não identificado	-
36	19,687	0,54	N-formilglicina	Nitrogenado

37	19,803	3,23	Não identificado	-
38	19,911	2,07	3-metil-ciclo-hex-2-enol	Álcool
39	20,162	0,10	Não identificado	-
40	20,240	0,23	3,3-dimetil-ciclo-hex-2-enol (isômero 1)	Álcool
41	20,561	0,4	Xilenol (isômero 1)	Fenol
42	20,641	1,50	2-metoxi-fenol	Fenol
43	20,922	1,42	Xilenol (isômero 2)	Fenol
44	21,266	0,21	Não identificado	-
45	21,598	0,18	Não identificado	-
46	21,809	0,21	Não identificado	-
47	21,940	0,61	3,3-dimetil-ciclo-hex-2-enol (isômero 2)	Álcool
48	22,011	3,32	3-vinil-fenol	Fenol
49	22,130	1,83	Glicerol	Álcool
50	22,160	0,47	Não identificado	-
51	22,303	0,29	Não identificado	-
52	22,467	0,38	Não identificado	-
53	22,633	0,30	Não identificado	-
54	22,850	0,19	2-isopropil-fenol	Fenol
55	23,150	3,08	Benzenodiol	Fenol
56	23,478	0,17	Não identificado	-
57	23,864	0,62	Não identificado	-
58	24,795	0,20	Não identificado	-
59	25,033	0,95	3-metil-benzenodiol	Fenol
60	25,113	0,6	6-pentametil-fulveno	Hidrocarboneto
61	25,275	2,33	Não identificado	-
62	25,305	0,50	4-metil-benzenodiol	Fenol
63	25,395	0,16	Não identificado	-
64	25,490	3,85	Ácido arabinoico	Derivado de açúcar
65	26,172	3,13	Não identificado	-
66	26,446	0,35	Não identificado	-
67	26,553	0,19	Não identificado	-
68	26,643	0,23	Não identificado	-
69	26,765	0,59	5-metil-benzeno-1,3-diol	Fenol
70	26,771	0,45	2-hidroxi-benzeno-etanol	Álcool
71	26,879	0,36	Não identificado	-
72	26,996	0,19	Não identificado	-
73	27,312	0,84	Não identificado	-
74	27,365	0,22	Não identificado	-
75	27,490	0,24	Não identificado	-
76	27,846	0,17	Não identificado	-
77	27,935	0,21	Não identificado	-

78	28,173	0,19	Não identificado	-
79	28,301	0,31	Ácido 4-hidroxi-3-metilbutanoico	Ácido
80	28,467	0,27	Não identificado	-
81	28,917	0,27	3,5-dimetoxi-4-hidroxibenzaldeído	Aldeído
82	29,267	0,42	Eugenol	Fenol
83	29,958	0,85	Não identificado	-
84	30,436	0,23	Não identificado	-
85	30,980	0,34	Ácido dodecanoico	Ácido
86	31,596	0,35	Beta-D-arabinopiranosose	Derivado de açúcar
87	31,847	0,25	Não identificado	-
88	32,707	3,72	Levoglicosano	Derivado de açúcar
89	32,797	0,38	Não identificado	-
90	33,029	0,40	Não identificado	-
91	36,616	0,18	Ácido tetradecanoico	Ácido
92	39,287	0,19	Ácido pentadecanoico	Ácido
93	42,206	1,77	Ácido hexadecanoico	Ácido
94	43,766	0,12	Ácido heptadecanoico	Ácido
95	44,669	0,14	Ácido octadec-9,12-dienoico	Ácido
96	44,730	0,39	Ácido octadec-9-enoico	Ácido
97	44,818	0,21	Ácido octadec-11-enoico (isômero 1)	Ácido
98	44,861	0,17	Ácido octadec-11-enoico (isômero 2)	Ácido
99	45,045	3,85	Ácido octadecanoico	Ácido
100	45,648	0,20	Tricosano	Hidrocarboneto
101	46,841	0,50	Hidrocarboneto	Hidrocarboneto
102	47,093	0,12	Ácido eicosanoico	Ácido
103	48,462	0,24	Hexacosano	Hidrocarboneto
104	48,841	0,18	Ácido docosanoico	Ácido
105	49,389	0,26	Heptacosano	Hidrocarboneto
106	50,430	0,26	Não identificado	-
107	50,908	0,16	Ácido tetracosanoico	Ácido
108	51,187	0,28	Não identificado	-
109	51,655	0,30	Nonacosano	Hidrocarboneto

% Área dos ácidos identificados	8,56
% Área dos álcoois identificados	16,75
% Área dos aldeídos identificados	0,27
% Área das cetonas identificadas	9,99
% Área dos derivados de açúcares identificados	12,65
% Área dos ésteres identificados	0,47
% Área dos fenóis identificados	20,21
% Área dos hidrocarbonetos identificados	2,10
% Área dos compostos nitrogenados identificados	6,22

% Área de compostos identificados	77,22
% Área de compostos não identificados	22,78

Apêndice VIII. Identificação dos compostos presentes no bio-óleo obtido através do processo de pirólise em microescala a 600 °C.

Pico	Tempo de Retenção (min)	Área (%)	Nome do Composto	Classe Química
1	9,663	9,30	Hidroxipropanona	Cetona
2	9,860	0,25	Não identificado	-
3	9,973	0,74	Ácido butanoico	Ácido
4	10,095	0,32	Não identificado	-
5	10,605	0,30	Não identificado	-
6	10,881	0,71	Não identificado	-
7	10,937	0,65	Não identificado	-
8	11,039	2,67	Acetamida	Nitrogenado
9	11,558	1,16	Prenol	Álcool
10	12,664	1,51	Álcool neopentílico	Álcool
11	13,060	0,22	Ácido pentanoico	Ácido
12	13,323	5,05	Etileno glicol	Álcool
13	13,660	1,21	2-furano-metanol	Álcool
14	13,857	0,32	Propileno glicol	Álcool
15	14,025	0,40	Não identificado	-
16	14,480	2,05	D-eritro-tetrofuranose	Derivado de açúcar
17	14,740	0,15	Não identificado	-
18	14,899	0,21	2-piridinol	Nitrogenado
19	15,256	0,14	Não identificado	-
20	15,431	5,95	Fenol	Fenol
21	15,825	0,26	Não identificado	-
22	15,868	0,30	But-2-en-1,4-diol	Álcool
23	16,542	0,33	Não identificado	-
24	17,067	0,15	Não identificado	-
25	17,520	0,39	Não identificado	-
26	17,830	1,12	<i>o</i> -Cresol	Fenol
27	17,958	2,06	N-acetilglicina	Nitrogenado
28	17,995	0,40	3-piridinol	Nitrogenado
29	18,140	0,81	<i>m</i> -Cresol	Fenol
30	18,280	0,20	2-pirrolidona	Nitrogenado
31	18,431	1,59	<i>p</i> -Cresol	Fenol
32	18,957	0,84	2,3-dimetil-butan-2-ol	Álcool
33	19,087	0,38	2,2-dimetil-3-hidroxibutanoato de etila	Éster
34	19,166	0,45	Não identificado	-
35	19,691	0,48	N-formil-glicina	Nitrogenado
36	19,806	2,43	Não identificado	-

37	19,916	1,84	3-metil-ciclo-hex-2-enol	Álcool
38	20,164	0,21	Não identificado	-
39	20,243	0,25	3,3-dimetil-ciclo-hex-2-enol (isômero 1)	Álcool
40	20,398	0,11	Não identificado	-
41	20,564	0,69	Xilenol (isômero 1)	Fenol
42	20,646	1,21	2-metoxi-fenol	Fenol
43	20,926	1,54	Xilenol (isômero 2)	Fenol
44	21,271	0,28	Não identificado	-
45	21,566	0,28	Não identificado	-
46	21,708	0,17	Não identificado	-
47	21,803	0,26	Não identificado	-
48	21,943	0,57	3,3-dimetil-ciclo-hex-2-enol (isômero 2)	Álcool
49	22,016	3,32	3-vinil-fenol	Fenol
50	22,133	1,72	Glicerol	Álcool
51	22,165	0,27	Não identificado	-
52	22,302	0,34	Não identificado	-
53	22,472	0,58	Não identificado	-
54	22,641	0,52	Não identificado	-
55	22,852	0,28	2-isopropil-fenol	Fenol
56	23,152	3,01	Benzenodiol	Fenol
57	23,280	0,14	Não identificado	-
58	23,481	0,19	Não identificado	-
59	23,868	0,59	Não identificado	-
60	24,278	0,18	Não identificado	-
61	24,801	0,22	Não identificado	-
62	24,870	0,22	Hidrocarboneto	Hidrocarboneto
63	25,036	1,05	3-metil-benzenodiol	Fenol
64	25,115	0,61	6-pentametil-fulveno	Hidrocarboneto
65	25,278	2,18	Não identificado	-
66	25,300	0,84	4-metil-benzenodiol	Fenol
67	25,405	0,25	Não identificado	-
68	25,493	3,88	Ácido arabinoico	Derivado de açúcar
69	25,617	0,20	Não identificado	-
70	26,174	2,65	Não identificado	-
71	26,446	0,45	Não identificado	-
72	26,545	0,23	Não identificado	-
73	26,645	0,26	Não identificado	-
74	26,756	0,65	5-metil-benzeno-1,3-diol	Fenol
75	26,773	0,52	2-hidroxi-benzeno-etanol	Álcool
76	26,880	0,44	Não identificado	-
77	26,995	0,23	Não identificado	-

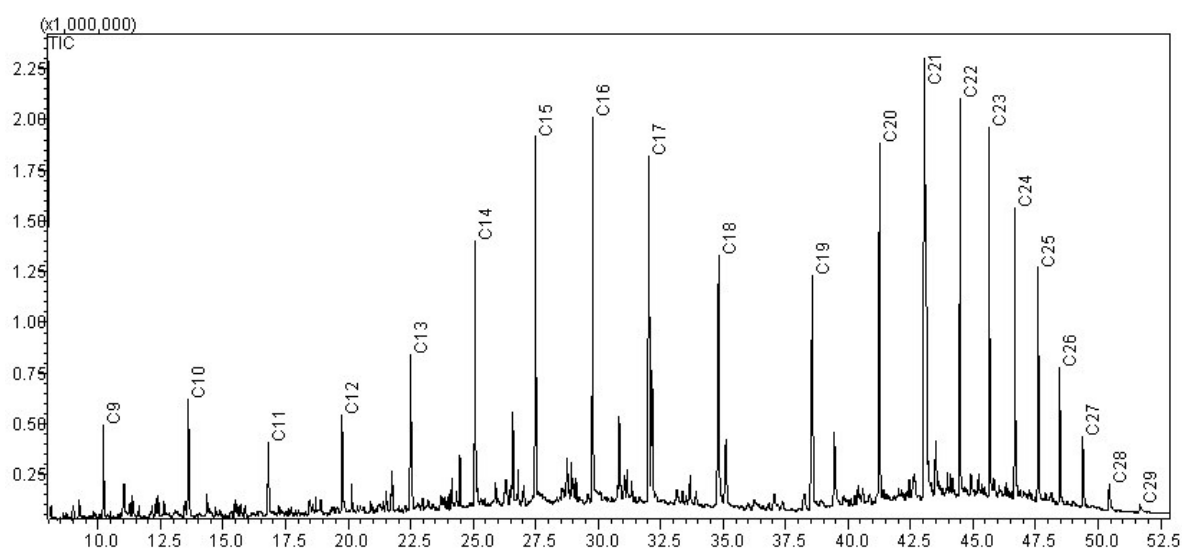
78	27,313	0,79	Não identificado	-
79	27,370	0,29	Não identificado	-
80	27,484	0,26	Pentadecano	Hidrocarboneto
81	27,713	0,38	2-metil-butan-1,3-diol	Álcool
82	27,847	0,38	Não identificado	-
83	27,939	0,34	Não identificado	-
84	28,025	0,24	Não identificado	-
85	28,070	0,16	Não identificado	-
86	28,176	0,53	Não identificado	-
87	28,305	0,33	Ácido 4-hidroxi-3-metilbutanoico	Ácido
88	28,466	0,31	Não identificado	-
89	28,920	0,31	3,5-dimetoxi-4-hidroxibenzaldeído	Aldeído
90	29,121	0,15	Não identificado	-
91	29,271	0,42	Eugenol	Fenol
92	29,959	0,92	Não identificado	-
93	30,439	0,14	Não identificado	-
94	30,981	0,44	Ácido dodecanoico	Ácido
95	31,598	0,47	Beta-D-arabinopiranosose	Derivado de açúcar
96	31,847	0,16	Não identificado	-
97	32,709	2,69	Levoglicosano	Derivado de açúcar
98	32,796	0,34	Não identificado	-
99	33,033	0,43	Não identificado	-
100	36,615	0,16	Ácido tetradecanoico	Ácido
101	39,290	0,18	Ácido pentadecanoico	Ácido
102	40,096	0,21	Não identificado	-
103	42,208	1,85	Ácido hexadecanoico	Ácido
104	43,769	0,14	Ácido heptadecanoico	Ácido
105	44,669	0,12	Ácido octadec-9,12-dienoico	Ácido
106	44,731	0,35	Ácido octadec-9-enoico	Ácido
107	44,818	0,19	Ácido octadec-11-enoico (isômero 1)	Ácido
108	44,861	0,16	Ácido octadec-11-enoico (isômero 2)	Ácido
109	45,047	4,08	Ácido octadecanoico	Ácido
110	45,649	0,18	Tricosano	Hidrocarboneto
111	46,675	0,14	Tetracosano	Hidrocarboneto
112	46,765	0,18	Não identificado	-
113	46,860	0,67	Hidrocarboneto	Hidrocarboneto
114	47,093	0,16	Ácido eicosanoico	Ácido
115	48,463	0,13	Hexacosano	Hidrocarboneto
116	48,630	0,13	Colesterol	Álcool
117	48,843	0,19	Ácido docosanoico	Ácido
118	49,390	0,22	Heptacosano	Hidrocarboneto

119	50,440	0,20	Octacosano	Hidrocarboneto
120	50,905	0,17	Ácido tetracosanoico	Ácido
121	51,199	0,28	Não identificado	-
122	51,370	0,16	Não identificado	-
123	51,654	0,34	Nonacosano	Hidrocarboneto

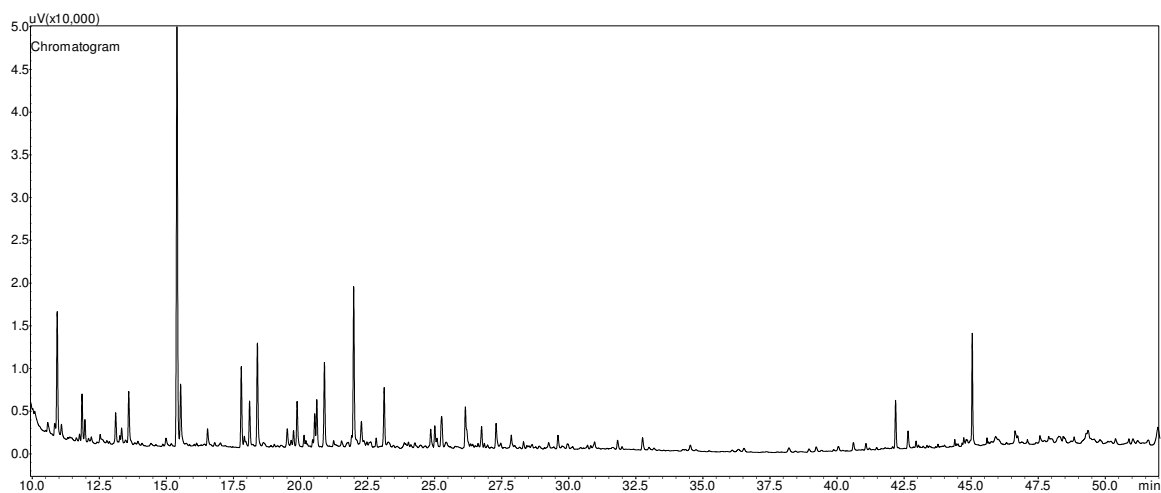
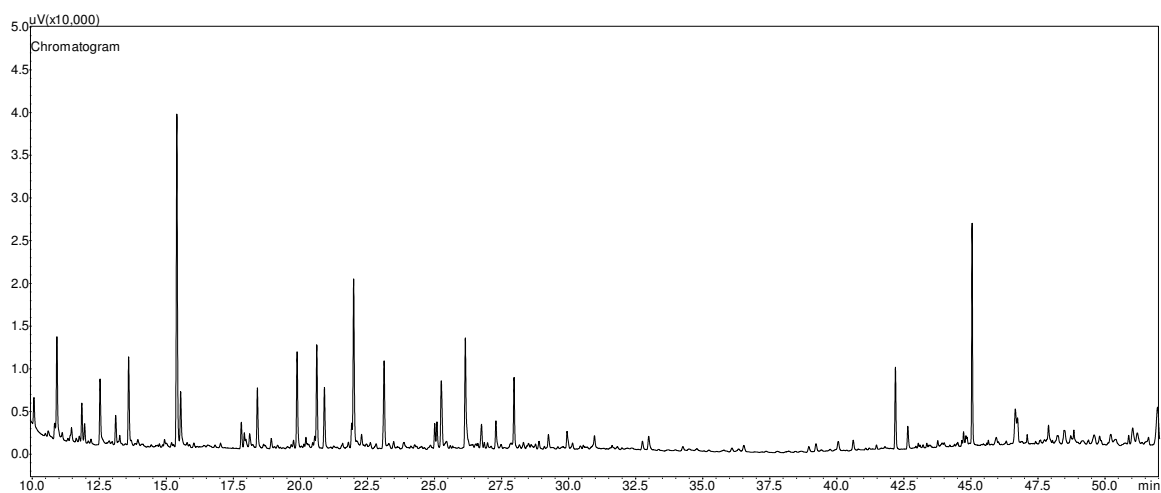
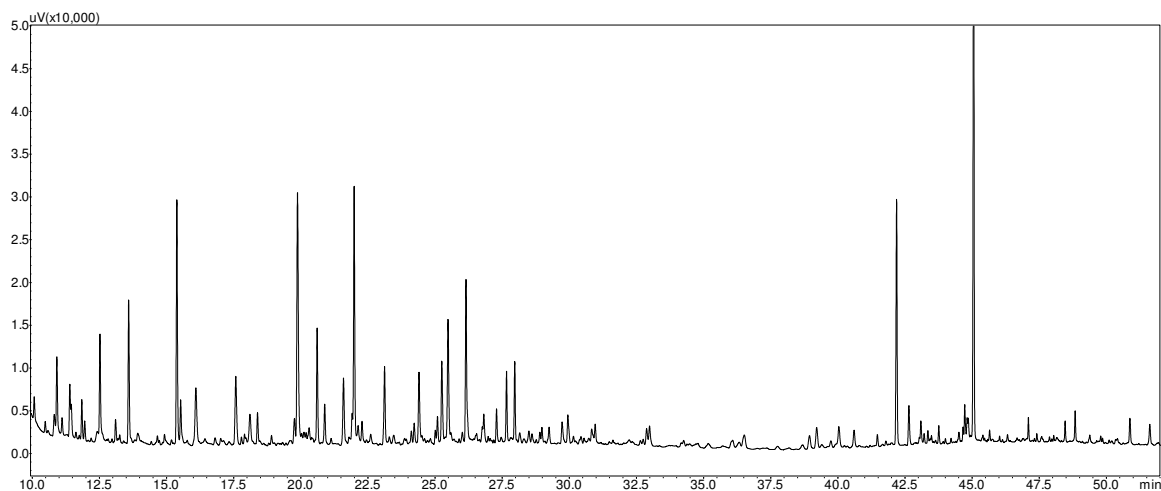
% Área dos ácidos identificados	9,48
% Área dos álcoois identificados	15,80
% Área dos aldeídos identificados	0,31
% Área das cetonas identificados	9,30
% Área dos derivados de açúcares identificados	9,09
% Área dos ésteres identificados	0,38
% Área dos fenóis identificados	22,48
% Área dos hidrocarbonetos identificados	2,97
% Área dos compostos nitrogenados identificados	6,02

% Área de compostos identificados	75,83
% Área de compostos não identificados	24,17

Apêndice IX. TICC da solução de padrão de n-alcanos (C₉ - C₂₉).



Apêndice X, XI e XII. TICC's das soluções de bio-óleo obtido através do processo de pirólise em macroescala do esterco bovino a 400, 500 e 600 °C, respectivamente.



Apêndice XIII. Identificação dos compostos presentes no bio-óleo obtido através do processo de pirólise em macroescala a 400 °C.

Pico	Tempo de Retenção (min)	Índice de Retenção	Área (%)	Nome do Composto	Classe Química
1	10,440	908	0,26	Ácido but-2-enoico (isômero 1)	Ácido
2	10,773	918	0,47	Acetamida	Nitrogenado
3	11,067	927	0,35	Ácido 2-metil-butanoico	Ácido
4	11,356	935	0,94	Ácido but-2-enoico (isômero 2)	Ácido
5	11,412	937	0,48	Ácido pentanoico	Ácido
6	11,580	942	0,13	6-metoxi-hexan-2-ol	Álcool
7	12,478	969	2,01	Álcool neopentílico	Álcool
8	13,058	986	0,52	Tetrahidro-2-furanol	Álcool
9	13,213	990	0,17	Etileno glicol	Álcool
10	13,548	1000	2,65	2-furano-metanol	Álcool
11	13,882	-	0,41	Não identificado	-
12	14,880	1042	0,27	Ácido hexanoico	Ácido
13	15,342	1056	3,86	Fenol	Fenol
14	15,727	1068	0,13	Ácido láctico	Ácido
15	16,047	1078	1,72	Ácido hexa-2,4-dienoico	Ácido
16	16,974	-	0,13	Não identificado	-
17	17,534	1127	1,73	Guaiacol (isômero 1)	Fenol
18	17,745	1134	0,11	<i>o</i> -Cresol	Fenol
19	17,860	1138	0,26	N-acetilglicina	Nitrogenado
20	17,915	1140	0,13	3-piridinol	Nitrogenado
21	18,060	-	0,96	Não identificado	-
22	18,343	1154	0,63	<i>p</i> -Cresol	Fenol
23	18,865	1172	0,29	6-etil-octan-3-ol	Álcool
24	19,718	-	0,65	Não identificado	-
25	19,833	1205	5,56	3-metil-ciclo-hex-2-enol	Álcool
26	19,990	1211	0,29	Ácido 2-hexenoico	Ácido
27	20,073	-	0,40	Não identificado	-
28	20,154	-	0,27	Não identificado	-
29	20,266	-	0,63	Não identificado	-
30	20,564	1232	2,26	Guaiacol (isômero 2)	Fenol
31	20,846	1242	0,88	Xilenol	Fenol
32	21,546	1267	1,87	Benzenodiol (isômero 1)	Fenol
33	21,749	-	0,23	Não identificado	-
34	21,866	1279	0,61	3,3-dimetil-ciclo-hex-2-enol (isômero 1)	Álcool
35	21,943	1282	4,56	3-vinil-fenol	Fenol
36	22,091	-	0,71	Não identificado	-
37	22,234	1292	0,68	3,3-dimetil-ciclo-hex-2-enol (isômero 2)	Álcool
38	22,555	-	0,32	Não identificado	-

39	23,076	1325	1,93	Benzenodiol (isômero 2)	Fenol
40	23,410	-	0,37	Não identificado	-
41	23,801	-	0,20	Não identificado	-
42	24,073	1364	0,41	Ácido 3,5-dimetoxifenilacético	Ácido
43	24,177	-	0,52	Não identificado	-
44	24,355	-	1,95	Não identificado	-
45	24,466	1379	0,23	4-hidroxibenzaldeído	Aldeído
46	24,962	1398	0,33	3-metil-benzenodiol	Fenol
47	25,044	1401	0,62	6-pentametil-fulveno	Hidrocarboneto
48	25,205	-	1,57	Não identificado	-
49	25,230	1409	0,38	4-metil-benzenodiol	Fenol
50	25,330	-	0,23	Não identificado	-
51	25,438	-	3,15	Não identificado	-
52	25,541	-	0,36	Não identificado	-
53	25,663	-	0,26	Não identificado	-
54	25,849	-	0,15	Não identificado	-
55	25,973	-	0,43	Não identificado	-
56	26,107	-	3,19	Não identificado	-
57	26,150	-	0,33	Não identificado	-
58	26,504	-	0,26	Não identificado	-
59	26,714	1470	0,44	2-hidroxi-benzeno-etanol	Álcool
60	26,769	-	0,90	Não identificado	-
61	26,932	-	0,20	Não identificado	-
62	27,004	-	0,17	Não identificado	-
63	27,244	-	0,94	Não identificado	-
64	27,412	-	0,27	Não identificado	-
65	27,617	1508	1,98	Pentanotriol (isômero 1)	Álcool
66	27,766	-	0,21	Não identificado	-
67	27,811	-	0,15	Não identificado	-
68	27,922	1522	2,14	Pentanotriol (isômero 2)	Álcool
69	28,105	1530	0,43	Vanilina (isômero 1)	Aldeído
70	28,262	-	0,28	Não identificado	-
71	28,445	1544	0,47	Vanilina (isômero 2)	Aldeído
72	28,560	-	0,38	Não identificado	-
73	28,723	1557	0,13	3-metoxi-5-metil-benzeno-1,2-diol	Fenol
74	28,856	1562	0,33	3,5-dimetoxi-4-hidroxibenzaldeído	Aldeído
75	28,932	1566	0,41	Eugenol (isômero 1)	Fenol
76	29,199	1577	0,49	Eugenol (isômero 2)	Fenol
77	29,682	-	0,72	Não identificado	-
78	29,897	-	0,95	Não identificado	-
79	30,104	-	0,23	Não identificado	-
80	30,387	1630	0,24	Apocinina	Cetona
81	30,502	-	0,16	Não identificado	-

82	30,676	-	0,24	Não identificado	-
83	30,786	-	0,60	Não identificado	-
84	30,916	1654	0,58	Ácido dodecanoico	Ácido
85	32,294	1712	0,13	4-hidroxi-3-metoxibenzoato de metila	Éster
86	32,705	1728	0,10	Acetato de 3,7,11,15-tetrametil-hexadecila	Éster
87	32,831	-	0,48	Não identificado	-
88	32,940	-	0,65	Não identificado	-
89	34,210	-	0,26	Não identificado	-
90	36,040	1836	0,29	Neofitadieno	Hidrocarboneto
91	36,473	1848	0,66	Ácido tetradecanoico	Ácido
92	38,640	1908	0,19	Ácido 3-metoxi-4-hidroxi-benzenopropanoico	Ácido
93	38,898	1917	0,50	5-hidroxi-indol-2-ácido carboxílico (isômero 1)	Nitrogenado
94	39,163	1927	0,77	5-hidroxi-indol-2-ácido carboxílico (isômero 2)	Nitrogenado
95	39,693	1946	0,29	Ácido 2,3-dihidroxi-benzenopropanoico	Ácido
96	39,990	1957	0,81	Ácido pentadecanoico	Ácido
97	41,427	2014	0,24	Ácido hexadecanoico ramificado	Ácido
98	42,141	2053	5,32	Ácido hexadecanoico	Ácido
99	43,048	2103	0,53	Octadec-9-enoato de metila	Éster
100	43,168	2112	0,27	Ácido heptadecanoico ramificado	Ácido
101	43,306	2121	0,30	Ácido heptadecanoico ramificado	Ácido
102	43,441	2131	0,19	Octadecanoato de metila	Éster
103	43,713	2150	0,39	Ácido heptadecanoico	Ácido
104	44,462	2203	0,32	Ácido 3,7,11,15-tetrametil-hexadecanoico	Ácido
105	44,617	2216	0,29	Ácido octadeca-9,12-dienoico	Ácido
106	44,680	2222	0,86	Ácido octadec-9-enoico	Ácido
107	44,768	2229	0,50	Ácido octadec-11-enoico (isômero 1)	Ácido
108	44,811	2233	0,56	Ácido octadec-11-enoico (isômero 2)	Ácido
109	44,895	-	0,21	Não identificado	-
110	45,010	2250	13,11	Ácido octadecanoico	Ácido
111	45,604	-	0,16	Não identificado	-
112	47,050	2445	0,40	Ácido eicosanoico	Ácido
113	47,365	-	0,15	Não identificado	-
114	48,419	2599	0,32	Hexadecanoato de 2,3-di-hidroxipropila	Éster
115	48,792	2639	0,50	Ácido docosanoico	Ácido
116	49,337	2699	0,17	Heptacosano	Hidrocarboneto
117	50,836	2836	0,39	Ácido tetracosanoico	Ácido
118	51,577	2897	0,25	Nonacosano	Hidrocarboneto

% Área dos ácidos identificados	30,83
% Área dos álcoois identificados	17,18
% Área dos aldeídos identificados	1,46
% Área das cetonas identificadas	0,23
% Área dos ésteres identificados	1,27
% Área dos fenóis identificados	19,57
% Área dos hidrocarbonetos identificados	1,33
% Área dos compostos nitrogenados identificados	2,13
<hr/>	
% Área de compostos identificados	74,01
% Área de compostos não identificados	25,99
<hr/>	

Apêndice XIV. Identificação dos compostos presentes no bio-óleo obtido através do processo de pirólise em macroescala a 500 °C.

Pico	Tempo de Retenção (min)	Índice de Retenção	Área (%)	Nome do Composto	Classe Química
1	10,542	911	0,15	2-metil-ciclo-pent-2-enona	Cetona
2	10,786	919	0,63	Acetamida	Nitrogenado
3	11,077	927	0,31	Ácido-2-metil-butanoico	Ácido
4	11,371	936	0,19	Acido but-2-enoico	Ácido
5	11,423	937	0,50	Ácido pentanoico	Ácido
6	11,595	942	0,14	6-metoxi-hexan-2-ol	Álcool
7	11,713	946	0,23	Efedrina	Nitrogenado
8	12,149	959	0,15	Norvalina	Nitrogenado
9	12,487	969	2,59	Álcool neopentílico	Álcool
10	12,830	-	0,18	Não identificado	-
11	13,069	986	1,12	Tetrahidro-2-furanol	Álcool
12	13,222	990	0,36	Etileno glicol	Álcool
13	13,554	1000	2,81	2-furano-metanol	Álcool
14	13,649	1003	0,17	Ácido-3-aminopropanoico	Ácido
15	13,893	-	0,30	Não identificado	-
16	14,889	1042	0,19	Ácido hexanoico	Ácido
17	14,925	-	0,20	Não identificado	-
18	15,151	-	0,18	Não identificado	-
19	15,351	1056	8,79	Fenol	Fenol
20	15,731	-	0,31	Não identificado	-
21	15,985	-	0,20	Não identificado	-
22	16,977	-	0,17	Não identificado	-
23	17,751	1134	0,74	<i>o</i> -Cresol	Fenol
24	17,865	1138	0,59	N-acetilglicina	Nitrogenado
25	17,923	1140	0,36	3-piridinol	Nitrogenado
26	18,064	1144	0,60	<i>m</i> -Cresol	Fenol
27	18,183	1149	0,24	2-pirrolidona	Nitrogenado
28	18,351	1154	1,85	<i>p</i> -Cresol	Fenol
29	18,584	-	0,22	Não identificado	-
30	18,648	-	0,18	Não identificado	-
31	18,871	1172	0,46	6-etil-octan-3-ol	Álcool
32	19,102	-	0,22	Não identificado	-
33	19,610	-	0,16	Não identificado	-
34	19,699	-	0,26	Não identificado	-
35	19,832	1205	3,18	3-metil-ciclo-hex-2-enol	Álcool
36	19,989	1211	0,16	Ácido 2-hexenoico	Ácido
37	20,087	1214	0,17	Xilenol (isômero 1)	Fenol
38	20,159	1217	0,36	3,3-dimetil-ciclo-hex-2-enol (isômero 1)	Álcool

39	20,217	-	0,16	Não identificado	-
40	20,270	-	0,25	Não identificado	-
41	20,413	-	0,31	Não identificado	-
42	20,487	1229	0,40	Xilenol (isômero 2)	Fenol
43	20,568	1232	3,16	Guaiacol	Fenol
44	20,850	1242	2,00	Xilenol (isômero 3)	Fenol
45	21,533	-	0,31	Não identificado	-
46	21,742	-	0,33	Não identificado	-
47	21,866	1279	0,77	3,3-dimetil-ciclo-hex-2-enol (isômero 2)	Álcool
48	21,941	1282	5,05	3-vinil-fenol	Fenol
49	22,056	-	0,59	Não identificado	-
50	22,236	1293	0,70	3,3-dimetil-ciclo-hex-2-enol (isômero 3)	Álcool
51	22,406	-	0,33	Não identificado	-
52	22,563	-	0,28	Não identificado	-
53	22,776	-	0,34	Não identificado	-
54	23,077	1325	3,47	Benzenodiol	Fenol
55	23,250	-	0,33	Não identificado	-
56	23,435	1339	0,41	Ácido-5-hidroxi-pentanoico	Ácido
57	23,797	-	0,47	Não identificado	-
58	24,209	-	0,23	Não identificado	-
59	24,798	-	0,21	Não identificado	-
60	24,963	1398	0,90	3-metil-benzenodiol	Fenol
61	25,045	1402	0,92	6-pentametil-fulveno	Hidrocarboneto
62	25,206	-	2,55	Não identificado	-
63	25,245	1410	0,31	4-metil-benzenodiol	Fenol
64	25,409	-	0,77	Não identificado	-
65	25,540	-	0,16	Não identificado	-
66	25,633	1426	0,16	Ácido-2,4-dihidroxi-butanoico	Ácido
67	26,104	-	3,55	Não identificado	-
68	26,155	-	0,50	Não identificado	-
69	26,322	-	0,24	Não identificado	-
70	26,379	-	0,25	Não identificado	-
71	26,506	-	0,36	Não identificado	-
72	26,573	-	0,21	Não identificado	-
73	26,695	1469	0,34	2-metil-resorcinol	Fenol
74	26,707	1470	0,52	2-hidroxi-benzeno-etanol	Álcool
75	26,810	-	0,15	Não identificado	-
76	26,932	-	0,31	Não identificado	-
77	27,243	-	1,25	Não identificado	-
78	27,443	-	0,14	Não identificado	-
79	27,775	-	0,20	Não identificado	-
80	27,805	-	0,21	Não identificado	-
81	27,920	1522	3,10	Pentanotriol	Álcool

82	28,116	-	0,33	Não identificado	-
83	28,269	1537	0,44	Escatol	Nitrogenado
84	28,457	1545	0,32	Vanilina	Aldeído
85	28,555	-	0,20	Não identificado	-
86	28,718	1556	0,32	3-metoxi-5-metil-benzeno-1,2-diol	Fenol
87	28,851	1562	0,38	3,5-dimetoxi-4-hidroxibenzaldeído	Aldeído
88	29,050	-	0,15	Não identificado	-
89	29,199	1577	0,73	Eugenol	Fenol
90	29,335	-	0,24	Não identificado	-
91	29,894	-	0,97	Não identificado	-
92	30,099	-	0,43	Não identificado	-
93	30,386	1630	0,21	Apocinina	Cetona
94	30,501	-	0,18	Não identificado	-
95	30,654	-	0,19	Não identificado	-
96	30,918	1654	0,81	Ácido dodecanoico	Ácido
97	31,575	-	0,16	Não identificado	-
98	32,706	1728	0,32	Acetato de 3,7,11,15-tetrametil-hexadecila	Éster
99	32,940	-	0,66	Não identificado	-
100	34,214	-	0,23	Não identificado	-
101	36,047	1836	0,13	Neofitadieno	Hidrocarboneto
102	36,484	1848	0,26	Ácido tetradecanoico	Ácido
103	38,911	1918	0,21	5-hidroxi-indol-2-ácido carboxílico (isômero 1)	Nitrogenado
104	39,176	1927	0,31	5-hidroxi-indol-2-ácido carboxílico (isômero 2)	Nitrogenado
105	40,004	1957	0,49	Ácido pentadecanoico	Ácido
106	41,429	2014	0,12	Ácido hexadecanoico ramificado	Ácido
107	42,138	2053	2,48	Ácido hexadecanoico	Ácido
108	42,990	-	0,17	Não identificado	-
109	43,170	2112	0,15	Ácido heptadecanoico ramificado	Ácido
110	43,309	2121	0,16	Ácido heptadecanoico ramificado	Ácido
111	43,715	2150	0,22	Ácido heptadecanoico	Ácido
112	44,460	2203	0,14	Ácido 3,7,11,15-tetrametil-hexadecanoico	Ácido
113	44,618	2216	0,11	Ácido octadeca-9,12-dienoico	Ácido
114	44,679	2222	0,46	Ácido octadec-9-enoico	Ácido
115	44,766	2229	0,32	Ácido octadec-11-enoico (isômero 1)	Ácido
116	44,811	2233	0,23	Ácido octadec-11-enoico (isômero 2)	Ácido
117	44,997	2249	6,23	Ácido octadecanoico	Ácido
118	45,603	-	0,15	Não identificado	-
119	45,902	2329	0,50	5-beta-colestan-3-ol	Álcool
120	46,273	2365	0,16	Octadec-9-enoato de propila	Éster
121	46,626	2399	0,71	Tetracosano	Hidrocarboneto
122	46,696	2406	0,85	Pentacosano ramificado	Hidrocarboneto
123	46,827	-	0,26	Não identificado	-
124	47,052	2445	0,27	Ácido eicosanoico	Ácido

125	47,552	-	0,21	Não identificado	-
126	47,841	-	0,35	Não identificado	-
127	47,992	2550	0,13	Docosanol	Álcool
128	48,187	-	0,54	Não identificado	-
129	48,426	2600	0,41	Hexadecanoato de 2,3-di-hidroxipropila	Éster
130	48,462	2604	0,70	Colesterol	Álcool
131	48,681	-	0,46	Não identificado	-
132	48,793	2639	0,78	Ácido docosanoico	Ácido
133	49,340	2699	0,24	Heptacosano	Hidrocarboneto
134	49,556	2720	0,78	24-etil-delta-22-coprostenol (isômero 1)	Álcool
135	49,760	-	0,50	Não identificado	-
136	50,368	-	0,42	Não identificado	-
137	50,841	2836	0,23	Ácido tetracosanoico	Ácido
138	50,990	2849	1,16	24-etil-copostranol	Álcool
139	51,157	-	1,11	Não identificado	-
140	51,578	2897	0,49	Nonacosano	Hidrocarboneto
141	51,929	2925	1,36	Triacotano ramificado	Hidrocarboneto
142	52,095	-	0,68	Não identificado	-
143	52,436	2967	0,24	24-etil-delta-22-coprostenol (isômero 2)	Álcool
% Área dos ácidos identificados					15,55
% Área dos álcoois identificados					19,62
% Área dos aldeídos identificados					0,70
% Área das cetonas identificadas					0,35
% Área dos ésteres identificados					0,89
% Área dos fenóis identificados					28,83
% Área dos hidrocarbonetos identificados					4,70
% Área dos compostos nitrogenados identificados					3,16
% Área de compostos identificados					73,81
% Área de compostos não identificados					26,19

Apêndice XV. Identificação dos compostos presentes no bio-óleo obtido através do processo de pirólise em macroescala a 600 °C.

Pico	Tempo de Retenção (min)	Índice de Retenção	Área (%)	Nome do Composto	Classe Química
1	10,463	909	0,31	Penta-2,4-dien-2-ol	Álcool
2	10,526	911	0,95	2-metil-ciclo-pent-2-enona	Cetona
3	10,789	919	0,91	Acetamida	Nitrogenado
4	11,046	-	0,76	Não identificado	-
5	11,721	946	0,28	Efedrina	Nitrogenado
6	12,056	-	0,25	Não identificado	-
7	12,161	959	0,27	Norvalina	Nitrogenado
8	12,488	969	0,76	Álcool neopentílico	Álcool
9	13,068	986	1,59	Tetrahidro-2-furanol	Álcool
10	13,224	990	0,38	Etileno glicol	Álcool
11	13,289	992	0,55	Deceno	Hidrocarboneto
12	13,556	1000	2,36	2-furano-metanol	Álcool
13	13,893	-	0,20	Não identificado	-
14	14,937	-	0,41	Não identificado	-
15	15,355	1057	16,73	Fenol	Fenol
16	15,693	-	0,22	Não identificado	-
17	16,492	1092	0,68	Undeceno	Hidrocarboneto
18	16,972	-	0,23	Não identificado	-
19	17,749	1134	2,83	<i>o</i> -Cresol	Fenol
20	17,863	1138	0,54	N-acetilglicina	Nitrogenado
21	17,918	1140	0,27	3-piridinol	Nitrogenado
22	18,058	1144	1,76	<i>m</i> -Cresol	Fenol
23	18,349	1154	4,04	<i>p</i> -Cresol	Fenol
24	18,576	-	0,29	Não identificado	-
25	19,462	1192	0,75	Dodeceno	Hidrocarboneto
26	19,605	-	0,30	Não identificado	-
27	19,697	-	0,58	Não identificado	-
28	19,829	1205	1,98	3-metil-ciclo-hex-2-enol	Álcool
29	20,087	1214	0,44	Xilenol (isômero 1)	Fenol
30	20,159	1217	0,23	3,3-dimetil-ciclo-hex-2-enol (isômero 1)	Álcool
31	20,408	-	0,27	Não identificado	-
32	20,485	1229	1,29	Xilenol (isômero 2)	Fenol
33	20,564	1232	1,87	Guaiacol	Fenol
34	20,848	1242	3,44	Xilenol (isômero 3)	Fenol
35	21,190	1255	0,31	Xilenol (isômero 4)	Fenol
36	21,487	1265	0,37	Xilenol (isômero 5)	Fenol
37	21,742	-	0,31	Não identificado	-
38	21,863	1279	0,47	3,3-dimetil-ciclo-hex-2-enol (isômero 2)	Álcool

39	21,939	1282	6,18	3-vinil-fenol	Fenol
40	22,054	-	0,32	Não identificado	-
41	22,225	-	1,44	Não identificado	-
42	22,313	-	0,36	Não identificado	-
43	22,428	1300	0,30	Tridecano	Hidrocarboneto
44	22,510	-	0,21	Não identificado	-
45	22,567	-	0,27	Não identificado	-
46	22,774	1313	0,36	4-hidroxi-valerofenona	Cetona
47	23,075	1325	3,08	Benzenodiol	Fenol
48	23,236	-	0,55	Não identificado	-
49	23,825	-	0,33	Não identificado	-
50	23,878	-	0,18	Não identificado	-
51	23,977	-	0,31	Não identificado	-
52	24,072	-	0,19	Não identificado	-
53	24,218	-	0,26	Não identificado	-
54	24,616	-	0,18	Não identificado	-
55	24,809	1392	0,86	Tetradeceno	Hidrocarboneto
56	24,962	1398	1,10	3-metil-benzenodiol	Fenol
57	25,043	1401	0,48	6-pentametil-fulveno	Hidrocarboneto
58	25,218	-	1,58	Não identificado	-
59	25,240	1410	0,37	4-metil-benzenodiol	Fenol
60	25,408	-	0,72	Não identificado	-
61	25,721	-	0,15	Não identificado	-
62	26,099	-	1,87	Não identificado	-
63	26,150	-	0,88	Não identificado	-
64	26,295	-	0,26	Não identificado	-
65	26,374	-	0,24	Não identificado	-
66	26,468	-	0,21	Não identificado	-
67	26,571	-	0,30	Não identificado	-
68	26,690	1470	0,30	2-metil-resorcinol	Fenol
69	26,706	1470	0,70	2-hidroxi-benzeno-etanol	Álcool
70	26,807	-	0,27	Não identificado	-
71	26,929	-	0,28	Não identificado	-
72	27,244	-	1,45	Não identificado	-
73	27,418	1499	0,39	Pentadecano	Hidrocarboneto
74	27,811	-	0,92	Não identificado	-
75	27,928	-	0,25	Não identificado	-
76	28,266	1537	0,37	Escatol	Nitrogenado
77	28,458	-	0,21	Não identificado	-
78	28,590	-	0,30	Não identificado	-
79	28,853	-	0,25	Não identificado	-
80	29,202	1578	0,33	Eugenol	Fenol
81	29,552	1593	0,60	Hexadeceno	Hidrocarboneto

82	29,903	-	0,36	Não identificado	-
83	30,652	-	0,24	Não identificado	-
84	30,917	1654	0,56	Ácido dodecanoico	Ácido
85	31,772	1692	0,43	Heptadeceno	Hidrocarboneto
86	32,706	1728	0,61	Acetato de 3,7,11,15-tetrametil-hexadecila	Éster
87	32,944	-	0,23	Não identificado	-
88	34,483	1792	0,37	Octadeceno	Hidrocarboneto
89	36,289	-	0,21	Não identificado	-
90	36,485	1848	0,24	Ácido tetradecanoico	Ácido
91	38,157	1893	0,22	Nonadeceno	Hidrocarboneto
92	39,177	1927	0,27	5-hidroxi-indol-2-ácido carboxílico	Nitrogenado
93	40,002	1957	0,29	Ácido pentadecanoico	Ácido
94	41,031	1995	0,29	Eicoseno	Hidrocarboneto
95	42,135	2053	1,96	Ácido hexadecanoico	Ácido
96	42,898	2094	0,29	Heneicoseno	Hidrocarboneto
97	44,342	2194	0,25	Docoseno	Hidrocarboneto
98	44,677	2222	0,39	Ácido octadec-9-enoico	Ácido
99	44,768	2229	0,12	Ácido octadec-11-enoico (isômero 1)	Ácido
100	44,811	2233	0,10	Ácido octadec-11-enoico (isômero 2)	Ácido
101	44,994	2248	4,30	Ácido octadecanoico	Ácido
102	45,543	2295	0,24	Tricoseno	Hidrocarboneto
103	45,877	2326	0,91	5-beta-colestan-3-ol	Álcool
104	46,586	-	0,36	Não identificado	-
105	46,627	2399	0,19	Tetracosano	Hidrocarboneto
106	46,687	-	0,29	Não identificado	-
107	46,825	-	0,30	Não identificado	-
108	47,049	2444	0,20	Ácido eicosanoico	Ácido
109	47,516	-	0,53	Não identificado	-
110	47,836	-	0,26	Não identificado	-
111	47,990	-	0,58	Não identificado	-
112	48,264	-	0,52	Não identificado	-
113	48,382	-	0,25	Não identificado	-
114	48,460	2604	0,12	Colesterol	Álcool
115	48,792	2639	0,29	Ácido docosanoico	Ácido
116	49,311	2696	0,36	Heptacosano	Hidrocarboneto
117	50,335	-	0,31	Não identificado	-
118	50,988	2848	0,35	24-etil-copostranol	Álcool
119	51,157	-	0,20	Não identificado	-
120	51,560	2895	0,43	Nonacosano	Hidrocarboneto
121	51,927	2925	0,87	Triacontano ramificado	Hidrocarboneto
122	52,125	-	0,37	Não identificado	-

% Área dos ácidos identificados	8,45
% Área dos álcoois identificados	10,16
% Área das cetonas identificadas	1,29
% Área dos ésteres identificados	0,60
% Área dos fenóis identificados	44,44
% Área dos hidrocarbonetos identificados	8,55
% Área dos compostos nitrogenados identificados	2,91

% Área de compostos identificados	76,43
% Área de compostos não identificados	23,57
